



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101730730 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200880023686. 9

C08J 5/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 07. 04

C08J 5/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0704916 2007. 07. 06 FR

(56) 对比文件

CN 1681876 A, 2005. 10. 12, 权利要求 1-40、
实施例 1-8.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 01. 06

CN 1659020 A, 2005. 08. 24, 权利要求 1-85、
说明书 17-32 页、实施例 1-20.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/058707 2008. 07. 04

WO 0005302 A1, 2000. 02. 03, 全文.

US 20050272611 A1, 2005. 12. 08, 权利要求

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/007325 FR 2009. 01. 15

1-4.

CN 1492803 A, 2004. 04. 28, 全文.

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

审查员 张浥静

(72) 发明人 G·奥林杰 J-F·埃斯蒂尔

D·图普尼尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C09K 8/80 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C09K 3/36 (2006. 01)

C09K 3/40 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

低密度复合材料

(57) 摘要

本发明涉及基于热塑性聚合物的低密度、高韧性的复合材料, 该材料尤其具有在高温下的高机械性能, 尤其是压缩性能。本发明还涉及所述材料的制备方法及其用途, 尤其是在地下储层中存在的污泥、液体和气体的回收领域中的用途, 特别是在烃例如原油或天然气的提取领域中的用途。

1. 含有至少一种热塑性聚合物基体的材料用于烃的提取领域的用途,所述热塑性聚合物基体中分散有至少一种沉淀二氧化硅类型的增强填料,

其中该沉淀二氧化硅分散于热塑性聚合物基体中,并且相对于沉淀二氧化硅总体积的至少 70 体积%,是平均粒径 D_{50} 在 10 和 1000nm 之间的分散的亚微米颗粒形式,

其中所述热塑性聚合物为聚酰胺,且

其中所述材料中的所述沉淀二氧化硅的量为 1 体积%至 25 体积%。

2. 如权利要求 1 的用途,其中平均粒径 D_{50} 在 50 和 250nm 之间。

3. 沉淀二氧化硅类型的增强填料用于提高热塑性聚合物基体的机械性能的用途,所述热塑性聚合物基体用于制备烃的提取领域中使用的材料,

其中该沉淀二氧化硅分散于热塑性聚合物基体中,并且相对于沉淀二氧化硅总体积的至少 70 体积%,是平均粒径 D_{50} 在 10 和 1000nm 之间的分散的亚微米颗粒形式。

4. 根据权利要求 1-3 的任一项的用途,其中所述烃为原油或天然气。

5. 根据权利要求 1-3 的任一项的用途,其中含有至少一种其中分散有至少一种沉淀二氧化硅类型的增强填料的热塑性聚合物基体的材料的特征在于,通过所述材料的注射获得截面为 3.5mm×3.5mm、高为 4mm 的平行六面体试样,并置于压榨应力下,该应力为 0.9kN 的力分布于所述试样的 3.5mm×3.5mm 的整个面积上:

- 具有在 110°C 下小于或等于 40% 的变形 $\epsilon_{0.9}$; 并且

- 具有在 110°C 下大于 6MPa 的屈服应力 σ_y 。

6. 根据权利要求 5 的用途,其中所述变形 $\epsilon_{0.9}$ 小于 35%。

7. 根据权利要求 5 的用途,其中所述变形 $\epsilon_{0.9}$ 小于 30%。

8. 根据权利要求 5 的用途,其中所述变形 $\epsilon_{0.9}$ 小于 25%。

9. 根据权利要求 5 的用途,其中所述屈服应力 σ_y 大于 8MPa。

10. 根据权利要求 5 的用途,其中所述屈服应力 σ_y 大于 10MPa。

11. 根据权利要求 1 至 5 任意之一的用途,其特征在于该材料具有小于或等于 2.5 的密度。

12. 根据权利要求 11 的用途,其特征在于所述密度小于或等于 2.2。

13. 根据权利要求 11 的用途,其特征在于所述密度小于或等于 2。

14. 根据权利要求 11 的用途,其特征在于所述密度小于或等于 1.5。

15. 根据权利要求 11 的用途,其特征在于所述密度小于或等于 1.35。

16. 根据权利要求 1 至 11 任意之一的用途,其中该热塑性聚合物具有高于 10000 的摩尔质量 M_n 。

17. 根据权利要求 16 的用途,其中所述摩尔质量 M_n 高于 12000。

18. 根据权利要求 16 的用途,其中所述摩尔质量 M_n 高于 15000。

19. 根据权利要求 1 至 18 任意之一的用途,其中该热塑性聚合物选自聚酰胺 6、聚酰胺 6.6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、共聚酰胺 66/6、共聚酰胺 6/66、含有至少 80 重量%聚酰胺 6 单元或至少 80 重量%共聚酰胺 66 的共聚酰胺、半芳族聚酰胺、聚酰胺 T6 和聚酰胺 4,6。

20. 根据权利要求 1 至 19 任意之一的用途,其中该沉淀二氧化硅为一种无定形二氧化硅,它通过硅酸盐与酸化剂的沉淀反应而制备,获得沉淀二氧化硅的悬浮液,然后常规地分离,获得所得沉淀二氧化硅的滤饼,最后干燥。

21. 根据权利要求 20 的用途,其中所述分离通过过滤进行。
22. 根据权利要求 20 的用途,其中所述干燥通过雾化干燥进行。
23. 根据权利要求 1 至 22 任意之一的用途,其特征在于存在于所述材料中的沉淀二氧化硅的量为 1 体积%至 25 体积%。
24. 根据权利要求 23 的用途,其特征在于存在于所述材料中的沉淀二氧化硅的量为 2 体积%至 15 体积%。
25. 根据权利要求 23 的用途,其特征在于存在于所述材料中的沉淀二氧化硅的量为 2 体积%至 12 体积%。
26. 根据权利要求 1 至 23 任意之一的用途,还包含一种或多种能够在填料和基体之间提供内聚力的偶联剂。
27. 根据权利要求 1 至 26 任意之一的用途,其特征在于该材料呈现球形或椭球形或为圆柱形的分级颗粒形式,它们的直径在 0.1mm 和 3mm 之间。
28. 根据权利要求 27 的用途,其特征在于所述直径在 0.3mm 和 2mm 之间。
29. 权利要求 1 至 28 任意之一所述的含有至少一种热塑性聚合物基体的材料在钻井的压裂技术中的用途。
30. 根据权利要求 29 的用途,其中所述钻井为原油或天然气的钻井。
31. 钻井的压裂方法,其特征在于使用至少一种根据权利要求 1 至 30 任意之一所述的含有至少一种热塑性聚合物基体的材料。
32. 一种进行钻探的井,其包含至少一种根据权利要求 1 至 26 任意之一所述的含有至少一种热塑性聚合物基体的材料。

低密度复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及基于热塑性聚合物的低密度、高韧性的复合材料,该材料尤其具有在高温下的高机械性能,尤其是压缩性能。本发明还涉及所述材料的制备方法及其用途,尤其是在地下储层中存在的污泥、液体和气体的回收领域中的用途,特别是在烃例如原油或天然气的提取领域中的用途。

背景技术

[0002] 在很多活动领域中,会需要拥有具有高机械性能的材料,其特征尤其在于不仅在环境温度下、而且在高温下的很好的抗压缩性和低压缩变形。

[0003] 根据应用领域,已提出了解决方案并在目前使用。然而,某些技术方案仍然需要得以改进,因为它们只能部分地或不完美地满足要求。尤其是由于填料的大量使用,这些材料的密度通常较高。

[0004] 例如,在地下储层中存在的污泥、液体和气体的回收领域中,尤其是在烃例如原油或天然气的提取领域中,更具体地对于钻井的压裂技术,就存在上文所述的情况。

[0005] 井的压裂是目前在希望提高地下天然储层中存在的污泥、液体和气体的提取率时使用的方法。由于在地下岩石中形成的裂缝(破裂),该技术使得可以得到更大量的待提取的目标产品。

[0006] 已使用了多种体系来保持压裂过程中多种污泥、液体和气体尤其是烃的流动(存在表面活性剂、凝胶和多种聚合物、固体颗粒等的制剂)。压裂过程包括两个相继的步骤:i) 以足以引起地层断裂的流速和压力注入一种流体,从而在储层(岩石)中形成裂缝(破裂),以及 ii) 安置(mise en place)通常为颗粒形式的材料,该材料利用其在地层中破裂处支撑或支持所述裂缝的能力(英语为“proppant”)。

[0007] 当流体的压力去除时,存在于地层中的应力倾向于将破裂闭合。这些颗粒因而应当具有一定的机械强度,该机械强度足以支持破裂的应力(英语为“fracture closer stress”)并因而保持破裂处的一定程度的开放,从而保持地层的一定程度的传导性。经过如此处理,破裂具有了足够的渗透性,使得目标产物如污泥、液体、气体尤其是烃可以流动,并使得可以进行它们的回收。

[0008] 一个难题在于这些颗粒在破裂区域中的安置;该安置是通过压裂流体进行的。这些颗粒应当与该流体相容:良好的分散以及不沉降。与流体的相容性使得需要具有与所述流体的密度接近的密度(即接近 1.2)的产品。

[0009] 在最常使用的所谓“支撑物”材料中,可以列举分级砂(sable calibr ),其颗粒尺寸通常位于约 1mm 到约 3mm 之间,具有相对较低的尺寸分布(低分散),以及在环境温度下接近 2.8 的密度。还可以列举密度或高或低的珠状的陶瓷。

[0010] 这些产品的益处在于它们很高的刚度和机械强度,包括在高温下。然而这种类型的产品具有低的韧性,这引起在使用过程中、尤其是在压裂中由于施加的压力的作用下的剥落(断裂)过程而形成细粉。这些细粉因而可以堵塞破裂处形成的孔隙,这严重降低破

裂的传导性并因而降低待提取产品、尤其是烃、更具体是原油的流动。由于它们的高刚度，这些颗粒还可以嵌入地层中并因而从破裂平面上消失。

[0011] 这些产品的另一个缺点在于它们的高密度。这些支撑物的安置通常通过经由密度约 1.2 的盐水的泵送 / 注射而进行；因此需要加入配制剂（表面活性剂、增稠剂、凝胶等）以便安置颗粒并避免分离或沉降问题，这些配制剂需要随后除去。

[0012] 最近开发并作为支撑物上市的其它材料为聚合物或复合物颗粒，尤其是热固性树脂珠或聚合物覆盖的低密度颗粒。这些材料具有在常温下通常在约 0.9 和约 2 之间的低密度。该低密度特征赋予其在不需要借助添加剂的情况下与泵送 / 压裂方法的出色的相容性。然而，这些材料具有缺点，尤其是它们的相当高的制备成本（这是由于制备方法），以及它们的机械强度的限制，尤其是在高温以及高约束压力下。

发明内容

[0013] 本发明的目标因而在于提出具有低密度和在高温下良好的机械性能、尤其是压缩性能的材料，特别是在污泥、液体和 / 或气体的提取井、尤其是烃、原油或天然气的钻井的压裂过程中形成的破裂中能够经受住压碎作用的材料。

[0014] 更具体地说，本发明的目的在于克服目前存在的材料的多个缺点，尤其是在地下储层中存在的化石材料的提取井的压裂中使用的支撑物的缺点。

[0015] 本发明的另一个目的在于提出在高温下具有良好的机械性能、尤其是压缩性能，以及良好的水力传导性能的材料。

[0016] 其它目的将在以下对本发明的说明过程中呈现。

[0017] 申请人目前已发现，由于本发明的材料，上述目的已经全部或部分地实现。

[0018] 本发明因而涉及含有至少一种热塑性聚合物基体的材料用于烃例如原油或天然气的提取领域的用途，所述热塑性聚合物基体中分散有至少一种沉淀二氧化硅类型的增强填料。

[0019] 本发明还涉及沉淀二氧化硅类型的增强填料用于提高热塑性聚合物基体的机械性能的用途，所述热塑性聚合物基体用于制备烃例如原油或天然气的提取领域中使用的材料。

[0020] 由于对井的压裂过程中获得的裂缝的支撑或支持能力，该材料尤其在钻井的压裂技术中用作支撑物。本发明的材料还可以在烃的提取领域中用作过滤物（英语为“gravel pack”）。

[0021] 该材料尤其具有以下特征：通过所述材料的注射获得截面为 3.5mm×3.5mm、高为 4mm 的平行六面体试样，并置于压榨应力下，该应力为 0.9kN 的力分布于所述试样的 3.5mm×3.5mm 的整个面积上：

[0022] • 具有在 110℃ 下小于或等于 40%，优选小于 35%，更优选小于 30%，有利地小于 25% 的变形 $\epsilon_{0.9}$ ；并且

[0023] • 具有在 110℃ 下大于 6MPa，优选大于 8MPa，有利地大于 10MPa 的屈服应力 σ_y 。

[0024] 如以下所述，该聚合物基体也可以通过可改变其粘弹性行为、任选地直至其交联的试剂进行固化。本发明的材料的特征还尤其在于小于或等于 2.5，优选小于或等于 2.2，有利地小于或等于 2，理想地小于或等于 1.5，进一步优选小于或等于 1.35 的密度。

[0025] 因此,含有至少一种热塑性聚合物基体和分散填料形式的增强物的本发明材料在高于 50℃ 的温度下、超过 125bar 的压力下和小于 2.5 的密度下具有高的耐压强度。

[0026] 用作本发明材料的基体的热塑性聚合物可以是任何已知的热塑性聚合物,或者两种或多种已知的热塑性聚合物的任何混合物,并且可以例如选自聚酰胺、聚酯、聚烯烃等。热塑性聚合物的摩尔质量 Mn 通常高于 10000,优选高于 12000,进一步优选高于 15000。

[0027] 本发明材料中使用的热塑性聚合物有利地选自聚酰胺,其中可以列举半结晶或无定形聚酰胺和共聚酰胺,例如脂族聚酰胺、半芳族聚酰胺,以及,更一般地,通过脂族或芳族饱和二酸与芳族或脂族饱和伯二胺之间的缩聚获得的线形聚酰胺,通过内酰胺、氨基酸的缩合获得的聚酰胺,或者通过这些不同单体的混合物的缩合获得的聚酰胺。

[0028] 更具体地,这些共聚酰胺可以是例如聚六亚甲基己二酰胺,由对苯二甲酸和 / 或间苯二甲酸获得的聚苯二酰胺,由己二酸、六亚甲基二胺和己内酰胺获得的共聚酰胺。

[0029] 根据本发明的一种实施方案,热塑性聚合物有利地为通常通过缩聚合成得到的聚酰胺,例如选自聚酰胺 6、聚酰胺 6.6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、共聚酰胺 66/6、共聚酰胺 6/66、含有至少 80 重量%聚酰胺 6 单元或至少 80 重量%共聚酰胺 66 的共聚酰胺、半芳族聚酰胺,例如以商品名 **Amodel**[®] 或 Nylon HTN 已知的那些,聚酰胺 T6 和聚酰胺 4,6。

[0030] 根据本发明的一种优选的实施方案,热塑性聚合物基体含有单独的或与一种或多种其它热塑性聚合物混合的聚酰胺,有利地为聚酰胺 6.6。

[0031] 除了热塑性基体,本发明的材料含有至少一种沉淀二氧化硅类型的增强填料。

[0032] 沉淀二氧化硅为一种无定形二氧化硅,它可以通过硅酸盐(例如碱金属的硅酸盐,如硅酸钠)与酸化剂如硫酸的沉淀反应而制备,获得沉淀二氧化硅的悬浮液,然后常规地分离,特别是通过过滤,获得所得沉淀二氧化硅的滤饼,最后干燥,通常通过雾化干燥。沉淀二氧化硅的制备方式可以是任意的,尤其是将酸化剂加入硅酸盐母料(pied de cuve)中,同时地将全部或部分酸化剂和硅酸盐加入水和硅酸盐母料中。尤其可以提及参考文献 EP0520862、EP0670813、EP0670814 和 EP0966207 中提及的方法。优选地,使用高度可分散的沉淀二氧化硅(HDS)。

[0033] 沉淀二氧化硅有利地呈现基本为球形的珠的形式,它尤其具有大于或等于 50 μm,优选在 50 和 300 μm 之间的平均粒径(D₅₀)。沉淀二氧化硅可以呈现通常基本为平行六面体形式的颗粒形式,特别是具有至少 1mm 的尺寸。二氧化硅还可以呈现粉末形式,通常具有大于 10 μm 的平均粒径(D₅₀)。

[0034] 在热塑性基体中,沉淀二氧化硅通常是分散的,并且大部分,即相对于沉淀二氧化硅总体积的至少 70 体积%,是平均粒径(D₅₀)尤其在 10 和 1000nm 之间、更优选在 50 和 250nm 之间的分散的亚微米颗粒。

[0035] 该材料可以任选地包含其它增强填料,例如:

[0036] • 氧化物,例如玻璃、氧化铝等;

[0037] • 混合氧化物,例如高岭土、滑石、云母、硅灰石、硅藻类等;

[0038] • 硅酸盐,例如粘土、水泥等;

[0039] • 碳酸盐,例如碳酸钙、碳酸钾等;

[0040] • 氮化物,例如氮化硅等;

[0041] • 碳化物,例如碳化硅等;以及

[0042] • 碳、陶瓷、人造或天然的飞灰等。

[0043] 这些填料可以具有多种形态,例如各向同性的、薄片状的或针状的。这些填料因而可以呈现:

[0044] • 纤维形式,例如玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、聚乙烯醇纤维;

[0045] • 热固性材料的纤维,例如天然或人造纤维,例如黄麻纤维;

[0046] • 空心或实心珠的形式,例如分子筛、陶瓷、玻璃等;

[0047] • 粉末形式,特别是对于粘土、高岭土、滑石、二氧化硅、铝、分子筛、水果壳以及更一般的植物的壳、水果的核或籽,例如槲栗的壳、椰子壳等。

[0048] 填料还可以通过将活性填料和 / 或前体掺入聚合物中之后的原位反应或改性而形成。例如,可以将硅酸钙或铝酸钙类型的填料掺入聚合物中,这些填料将通过与水的反应原位产生水合物的特殊网络,其种类、尺寸和形态与原始引入的硅酸盐不同。

[0049] 这些填料的平均粒径 (D_{50}) 通常在约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $100\ \mu\text{m}$ 之间,有利地在约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $50\ \mu\text{m}$ 之间。平均粒径在约 10nm 和约 $1\ \mu\text{m}$ 之间的亚微米填料甚至纳米填料也可以单独使用,或者作为其它填料如剥离粘土 (*argiles exfoliées*) 的补充使用。根据应用的类型和寻求的性能,也可以有利地使用聚合物类型的增强填料,例如醋酸纤维素,它单独使用或者与一种或多种如上所定义的其他填料联合使用。

[0050] 如上所述,可以在本发明材料的热塑性聚合物基体中使用这些不同的填料或增强元素类型的组合。

[0051] 除了增强填料,本发明材料可以任选地包含一种或多种能够在填料和基体之间提供一定的内聚力的偶联剂。这些偶联剂是本领域技术人员公知的,并且可以例如选自硅烷、脂肪酸酯、羧酸等。作为硅烷类,可以列举氨基丙基三乙氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷和氯丙基三甲氧基硅烷。尤其可以使用相对于沉淀二氧化硅的重量为 0.5 至 20 重量%的偶联剂,优选 2 至 15 重量%。

[0052] 本发明材料还可以包含至少一种可改变某些性能的添加剂,尤其是用于改善实施和 / 或成形步骤,用于改善热稳定性,用于改善氧化稳定性,用于改善光稳定性,用于改善亲水特性等。这些添加剂通常为常用于热塑性聚合物组合物的制备的添加剂,并且其中可以提及润滑剂、阻燃剂、增塑剂、成核剂、催化剂、弹性改善剂如任选接枝的弹性体、光稳定剂和 / 或热稳定剂、抗氧化剂、抗静电剂、着色剂、消光剂 (*matifiant*)、成型助剂或其它常规添加剂。本发明材料中可使用的添加剂因而有利地选自增塑剂、颜料、着色剂、消光剂、阻燃剂、交联剂、热稳定剂等。

[0053] 也可以使用用于改善填料-基体界面、特别是纤维-基体界面的质量的添加剂。这些添加剂或者掺入聚合物中,或者存在于用于增强的填料上,再或者通过涂布、包裹或脱模 (*pelliculage*) 等特殊地沉积于这些填料上。

[0054] 存在于所述材料中的沉淀二氧化硅的量可以为 1 体积%至 25 体积%,优选 2 体积%至 15 体积%,理想地为 2 体积%至 12 体积%。

[0055] 存在于本发明材料中的填料的量可以根据期望的应用在宽的比例范围内变化。该量可以在 20 体积%和 90 体积%之间,优选在 20 体积%和 60 体积%之间,尤其是对于平均粒径在约 $1\ \mu\text{m}$ 和约 $100\ \mu\text{m}$ 之间的填料。

[0056] 对于亚微米粒径的填料,特别是对于具有结构化形态并且平均粒径在约 10nm 和

约 $1\ \mu\text{m}$ 之间的填料,填料的量可以有利地在 1 体积%和 25 体积%之间,优选在 2 体积%和 20 体积%之间,优选在 2 体积%和 15 体积%之间,理想地在 2 体积%和 12 体积%之间,所有的百分比均以填料的体积相对于材料的体积表示。这大约对应于 2 重量%和 39.6 重量%之间的重量比例,优选 3.8 重量%和 32.9 重量%之间,优选 3.8 重量%和 25.7 重量%之间,理想地在 3.8 重量%和 21.1 重量%之间,所有这些百分比均以填料的重量相对于材料的重量表示。

[0057] 本发明材料可以根据加工热塑性聚合物的常规技术进行制备,通常通过将熔融状态的或非熔融状态的热塑性聚合物基体与填料(尤其是沉淀二氧化硅)以及任选的添加剂和材料的其它组分混合。本发明材料还可以通过将填料直接混合到基体的聚合介质中而制备,尤其是当所述填料在聚合过程中不会发生降解并且该填料对聚合过程为惰性时。

[0058] 本发明尤其涉及材料的制备方法,其中将至少一种熔融状态或非熔融状态的热塑性聚合物与沉淀二氧化硅以及任选的其它填料和添加剂混合;所述沉淀二氧化硅有利地呈现基本为球形的珠的形式,其具有优选在 50 和 $300\ \mu\text{m}$ 之间的平均粒径 (D_{50})。

[0059] 在材料制备方法的每种变化方案中,填料与基体或者聚合介质的混合将足以获得填料在基体中的良好分散状态,特别是在填料能够呈现团块形式的情况下,混合应当保证填料的解聚集的良好分散。会有用的是,例如,首先制备通常为 20 体积%至 35 体积%的高填料含量的母料混合物。然后将母料混合物稀释并配制以获得目标混合物。

[0060] 如此获得的材料使得可以根据本领域技术人员已知的任何方法制备部件,尤其是通过造粒、压延 (calandrage)、注射、模塑、注塑、压制 (pressage) 等。

[0061] 因而可以制备例如颗粒、碎屑、珠、锭、任何球形、扁平物、卵形物、滴状物、棱柱体、平行六面体、圆柱体、垫状物 (coussinet) 等。根据一种实施方案,并且有利地对于钻井的压裂应用,本发明材料有利地为颗粒、珠和 / 或扁平或非扁平的圆柱形式。

[0062] 特别是,当材料为基本上球形或椭球形的珠的形式时,它们可以通过埋头切割法 (procédé de coupe en tête noyée) 制备,例如如专利 US2918701 和 US3749539 或专利申请 US2005/0035483 中所记载。该方法使用具有孔并供应熔融状态的热塑性基体的模头,所述热塑性基体含有填料以及如上所述的一种或多种添加剂。浸没的模头装有旋转刀架,其刀片将切割从模孔出来的熔融材料,切割头所浸没的水浴使得形成的珠可以快速冷却。

[0063] 如上所定义的本发明材料的特征在于其在高温下的耐压强度以及低应力变形。在本发明的一种实施方案中,所述材料的特征还在于其通常小于或等于 2.5 的密度,该密度根据下述方法测量。

[0064] 测量和制备在一个温度受控 (23°C) 的实验室中进行。称重在灵敏度为 0.0001 克的天平 (Sarthorius CP 3245 型) 上进行。称量装满去离子水的 20mL 容量瓶 (M_0)。将至少 20 个随机提取的颗粒称重 (M_1) 然后加入容量瓶中,除去可能的气泡后通过除去水将容量瓶的水平面调整到 20mL。然后将容量瓶称重 (M_2)。颗粒的密度通过下式获得:

[0065] 密度 = $M_1 / [M_1 - (M_2 - M_0)]$ 。

[0066] 油井应用通常使用的物体的高温耐压试验在于例如测量流体穿过致密粉末床的渗透性和传导性,例如根据标准 API RP61。该测试需要借助复杂的装置,此外测试的时间长,通常大于两个星期。

[0067] 本申请人还开发了一种特殊的测试和一种特殊的装置,用于使本发明的一组物体

经受热压应力。该装置由特殊的测试单元和标准拉伸试验机构成。该测试单元使得可以在从环境温度到超过 250°C 的温度的温度范围内并且在可以达到 250MPa (2500bar) 的压力下对本发明材料进行评价。

[0068] 所使用的单元描述于图 1 中,其中大厚度的经过磨削处理的钢制圆筒 01 位于钢板 04 上。通过油 02 的循环保证单元的加热,并且通过 Pt 100 探针 03 测量温度。将整个装置置于钢制基座 05 上,所述基座具有衬垫以便进行隔热(未示出)。将样品 06 置于磨削处理的钢制反向冲头 08 上。通过磨削处理的直径 15mm 的钢制圆柱 07 对样品施加力。

[0069] 将该单元置于拉伸试验机的千斤顶 (vérin) 上,该试验机伺服于闭环中 (Schlenck-Trebel RMC 100),如图 2 中所示。通过 0.1 级 (0.1 classe) (60kN) 力单元 13 测量施加的力,并通过 0.1 级位移传感器 LVDT+/-10mm (线性位移变换器) 14 监视柱塞 12 的位移。收集 15 信号“力”和“位移”,以进行机器的获取 (acquisition) 和控制 (pilotage) (A:闭环控制器 PID/B:函数和获取产生器)。

[0070] 在评价材料之前,在无样品的情况下在测试温度 (110°C) 下进行试验,以确定装置整体的变形。因而测得曲线 $Z_m = f(P)$,其中 Z_m 是位移传感器给出的位移,P 是施加的力。在对材料进行试验时,测得的位移为: $Z = f(P)$ 。从而,根据以下方程通过校正装置整体的变形引起的误差而计算真实位移 Z_c :

[0071] $Z_c = Z - Z_m$,对于力 P 的每个值。

[0072] 试验均在恒定温度下进行,以避免与热膨胀效应有关的任何问题。

[0073] 将样品加入环境温度下的单元中,然后施加预应力(通常 10N)。然后将单元升温,通过机器的力伺服环 (boucle d'asservissement force) 保持预应力恒定。

[0074] 压榨试验通过力伺服在高度为 4mm (h_0)、截面为 3.5mm×3.5mm (s_0) 的平行六面体试样上进行。

[0075] 变形 ϵ 定义为校正位移 Z_c 与压榨之前的样品高度 h_0 之比: $\epsilon = Z_c/h_0$ 。

[0076] 表观应力可以根据方程 $\sigma = P/s_0$ 计算,其中 s_0 是压榨之前的样品面积。该应力对应于真实应力,如果材料的行为是线性弹性的。在高温下,相当快地产生塑性变形,这导致样品面积的显著变化,并因而导致不同于表观应力的其实应力。

[0077] 屈服应力 σ_y 根据标准 ISO 604 由试验温度 (110°C) 下的曲线“力 = f(变形)”的线性的偏离来定义。

[0078] 目前已发现,呈现截面 3.5mm×3.5mm、高 4mm 的试样形式的本发明材料,在置于 0.9kN 的力均匀分布于所述试样整个截面上的压榨应力下时:

[0079] • 具有在 110°C 下小于 40%,优选小于 35%,更优选小于 30%,有利地小于 25%,甚至小于 20%,在某些情况下甚至小于 10% 的变形 $\epsilon_{0.9}$;并且

[0080] • 具有大于 6MPa,优选大于 8MPa,有利地大于 10MPa 的屈服应力 σ_y 。

[0081] 另一测试可以用于测量本发明材料的性能。将给定质量的本发明物体加入环境温度下的单元中,然后施加预应力(通常 10N)。然后将单元升温,通过机器的力伺服环保持预应力恒定。根据以下关系计算初始孔隙度 Po (零载荷或 10N 的预载荷):

[0082] $Po = (Vc - Vp) / Vc$

[0083] 其中 Vc 是在 Po 时的单元总体积 (单元的面积 × 颗粒床的高度); Vp 是物体总体占据的体积 (质量 / 密度)。

[0084] 压榨试验在约 500N/min 下在通过力伺服进行,具有 4 个水平部分:3653N、7306N、9742N 和 12178N(对应于单元中 3000、6000、8000 和 10000 PSI 的应力)。这些水平部分的持续时间为约 40 分钟。位移 Z 随着时间连续地测量。

[0085] 剩余高度 ϵ 定义为颗粒床的初始高度与校正位移 Z_c 之差。剩余体积 V_r 定义为单元面积乘以剩余高度。

[0086] 剩余孔隙度 P 根据以下关系计算: $P = (V_r - V_p) / V_0$,其中 V_0 是在初始 P(P_0) 时的颗粒床高度乘以单元面积, V_p 为颗粒占据的体积, V_r 为单元面积乘以相应压力下的剩余高度 ϵ 。数据表示为孔隙度=施加在单元上的压力(在测试温度下)的函数的形式。

[0087] 现已发现,直径在 0.25 和 3mm 之间的珠状的本发明产品,在以 0.021lb/ft²(9.76mg/cm²) 和 0.15 lb/ft²(0.07mg/cm²) 之间的浓度均匀分布于所述测量单元的整个截面上时,使得可以获得在 110°C 在 10000PSI 的压力下大于 15% 的剩余孔隙度 P。具有这样的高温耐压性能的产品使得可应用于许多领域,特别是需要使产品在高温(至少比环境温度高得多)介质中经受很高的压榨应力却不产生明显变形(并且具有受控的密度)的领域。

[0088] 应当指出,本发明材料是粘弹性材料,即当它经受压缩时,尤其是在如上所定义的高的温度和应力下,它既不断裂也不分层。

[0089] 因此,并且根据另一目的,本发明涉及如上所定义的分级(calibr )颗粒形式的材料在钻井、尤其是原油或天然气的钻井的压裂技术中的用途,所述颗粒形式例如为基本上的球形或椭球形或基本上为圆柱形,它们的直径在 0.1mm 和 3mm 之间,优选在 0.3mm 和 2mm 之间。

[0090] 如上所述,将这种在钻井的压裂技术中使用的小尺寸的分级颗粒(在英文中通常称为“proppant”(支撑物))引入破裂中,并且将保持在这里,直到压裂过程结束。因而这些颗粒将保持裂缝的一定程度的开放,从而利于烃的流动。

[0091] 这些支撑物的使用性能基本上良好的机械性能,尤其是在通常在 50°C 至 175°C、12.5MPa(125bar) 至 100MPa(1000bar) 压力的使用条件下的化学稳定性和高耐压性。环境通常是盐水和烃的混合物。

[0092] 因此,本发明的目的还在于井的压裂方法,该方法使用分级颗粒形式的本发明材料,优选如上所述的材料,所述材料例如为基本上的球形或椭球形或基本上为圆柱形,它们的直径在 0.1mm 和 3mm 之间,优选在 0.3mm 和 2mm 之间。

[0093] 根据本发明的压裂方法的特征在于将地表的流体泵送至尤其含有原油和天然气的地下储层,该泵送以足够高的压力和流速进行,以便形成裂缝或破裂。为了保持破裂开放,将本发明材料(有利地呈现如上所述的分级颗粒的形式)与所述流体混合并注入地下储层中,以便充满地下破裂,并从而保证所述储层的支撑。

[0094] 根据另一方面,由于其在破裂中的压榨应力下的低变形,本发明材料(尤其是当其以珠、椭圆和/或圆柱的形式用作支撑物时)使得可以得到地下储层的待提取流体的良好流动。

[0095] 充当撑材(“支撑物”)的材料的分级颗粒保持一个可渗透通道的开放,通过该通道原油或天然气可以向钻井流动,从而提高对整个储层的获取能力。破裂的传导性是一个关键数据:它是颗粒床的渗透性和该床的厚度的函数。

[0096] 压裂过程中用作支撑物的本发明材料的量可以在宽的比例范围内变化,并且通常在几吨甚至几十吨到几百吨之间,例如在 50 吨和 200 吨之间。

[0097] 根据再一方面,本发明材料还可以用作过滤物(英语为“gravel pack”)。为此,将本发明材料(有利地呈现如上所定义的分级颗粒的形式)通过泵送引入地下储层中,以便根据过滤机理发挥作用,从而将应当从井中提取的气体和液体、污泥中、储层中可能存在的岩石、砂和其它杂质的细颗粒的流动降至最低。过滤物的这种操作需要几千 kg 至几十千 kg,例如约 5 吨至约 10 吨的本发明材料。

[0098] 本发明还涉及含有至少一种如上所定义的材料

[0099] 根据本发明的材料可以根据使用量、运输模式、储存模式等,以固体或悬浮液的形式,以很多种不同的方式进行包装。

[0100] 有利地,本发明材料包装成约 1000kg 的袋。

[0101] 下面给出本发明材料的实施例以及所述材料的耐压试验的结果,这是为了说明本发明,而不对本发明造成任何限制。

具体实施方式

[0102] 实验部分

[0103] 原料的说明

[0104] 以下实施例给出了由聚酰胺 6.6 型聚合物基体 (Technyl[®] 26AE1, 由 Rhodia 销售) 制备的多种材料,在所述基体中引入了不同的填料。这些填料的特征在于其密度和平均粒径 (D_{50}),如下表 1 中所示:

[0105] 表 1

[0106]

	来源	牌号	密度	粒径 (D_{50}) μm
高岭土	Imerys	Polarite 102A	2.7	2
云母	CMMP	MU247	2.85	60
硅灰石	Nyco	M3	2.7	2.5
沉淀二氧化硅 *	Rhodia	Z1165MP	2.2	**
无水硅酸钙 (微水泥)	Dickerhoff	Mikrodur RU	2.9	3.5
吹制玻璃珠	3M	S 60 HS	0.6	30

[0107] *: 任选地将一种硅烷类型的填料 - 基体偶联剂与沉淀二氧化硅一起使用: 氨基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A 1101)。剂量通常为 1 重量% 硅烷, 相对于填料。

[0108] **: 二氧化硅为基本上球形的珠 (平均粒径约 250 μm)

[0109] 材料的制备

[0110] 1. - 将填料掺入聚合物中

[0111] 将所考虑的各种填料借助氮气吹扫下的 Microcompounder (DSM MIDI2000) 型 15mL 容量的实验室密炼机掺入聚酰胺中。

[0112] 通过两个锥形螺杆, 在产品在内腔中以 150rpm 的速度进行循环的情况下进行混合。

[0113] 将密炼机的温度设定点固定在 285°C。将通过内部循环的搅拌进行到获得均匀混合物为止 (约 5 分钟), 将产品挤出到密炼机外。

[0114] 2. - 注射部件的制备

[0115] 然后将混合物回收并引入微型注射压机中 (DSM)。对于 100°C 的模型温度, 以 290°C 的活塞温度进行注射。

[0116] 获得的部件为尺寸 63×13×4mm 的平行六面体棒。

[0117] 材料的表征

[0118] 1. - 试样的制备

[0119] 将 63×13×4mm 的棒用低速金刚石锯 (Struers) 切割, 以获得具有平行的面和良好的表面状态的 3.5×3.5×4mm 大小的平行六面体样品。然后将它们在环境温度 (23°C) 和 50% 的相对湿度下保持约 8 小时。根据以上所述的程序测量密度。

[0120] 2. - 机械表征 (在 3.5×3.5×4mm 的方块上的压缩试验)

[0121] 通过以上所述并示于图 1 和 2 中的试验单元和拉伸试验机对这些样品进行耐压评价。在试验的升温之前, 环境温度下的相对湿度为 50%。

[0122] 一旦引入样品, 将单元升温至试验温度 (110°C)。将油的温度通过恒温器 (Lauda Proline RP845) 保持在期望的温度下。使用的油为硅油 (Rhodorsil 550)。

[0123] 在预载荷 (10N) 下在希望的温度下保持 1 小时后, 进行试验。记录力 = f(位移) 的曲线, 并进行校正以获得样品的校正位移: $Z_c = f(P)$ 。

[0124] 在弹性范围内计算表观弹性模量 E。还可以估计表观屈服应力 σ_y (英语为“yield stress”), 以 MPa 表示, 根据标准 ISO 604 计算, 即与线性的偏离所对应的应力 (或者与 0.1% 的变形 ϵ 所对应的应力)。

[0125] 定义了特征载荷水平: 它对应于 735bar (73.5MPa) 的施加压力。上述测试中定义的相应的力为 0.9kN。对于 110°C 下的该水平的载荷, 计算不同样品的变形 $\epsilon_{0.9}$ 。

[0126] 压榨试验以 0.5N/s 的力伺服在高 h_0 (4mm)、截面 s_0 (3.5×3.5mm) 的平行六面体试样上进行。

[0127] 结果给予下表 2 中:

[0128] 表 2

[0129] 在 110°C 下在 3.5mm×3.5mm×4mm 的样品的压榨试验 (0.5N/s) 的结果

[0130]

实施例	密度	刚度或表观模量 (GPa)	表观屈服应力 (MPa±0.5MPa)	P = 0.9kN 时的 变形 $\epsilon_{0.9}$ (%)
C1/PA 6.6	1.12	0.410	12	45

C2/PA 6.6+ 高岭土 (20 体积%)	1.47	0.450	11.5	38
C3/PA 6.6+ 云母 (25 体积%)	1.53	0.700	12	21
E1/PA 6.6+ 二氧化硅 (15%)	1.25	0.825	15	17
C4/PA 6.6+ 云母 (50%)	1.96	1.600	16	8
E2/PA 6.6+(二氧化硅 + 硅烷) (15%)	1.26	0.850	16.5	12
C5/PA 6.6+ 微水泥 (50%)	2	1.8	15.5	25
C6/PA 6.6+ 高岭土 (18%)+ 玻璃珠 (10%)	1.2	0.44	12	40

[0131] 实施例 E 表示本发明, 实施例 C 表示现有技术。

[0132] 获得的结果清楚地表明, 对于相对较低的力 (200N 至 300N), 未加填料的聚合物 (PA 6.6) 以及具有低的增强填料含量的组合物很快变形, 并且这种变形在高温 (110°C) 下是非弹性的。

[0133] 对于高含量的增强填料, 典型地在大于微米粒径的填料的情况下大于 20 体积%, 材料的性能得到显著的改变, 具有变得更大的弹性范围。

[0134] 用基于聚酰胺 6.6、含有 50 体积%的云母或 50 体积%的微水泥的材料获得了结果。某些亚微米填料导致很有利的性能, 条件是良好地分散这些填料。例如用 15 体积%的沉淀二氧化硅获得了与用 50%的微水泥所获得的类似的性能。

[0135] 材料的制备

[0136] 为了将沉淀二氧化硅引入聚酰胺中, 首先制备母料混合物, 然后将其通过稀释进行配制。这使得可以获得所述填料的良好解聚集/分散质量。由标准颗粒形式的聚合物 PA 6.6Technyl 26AE1 和 30 重量% (19 体积%) 的沉淀二氧化硅通过双螺杆挤出机制备母料混合物, 该挤出机配有埋头切割, 具有剪切剖面 (profil cisailant)。

[0137] 对约 5 至 10mm 的大颗粒形式的母料混合物进行配制。通过加入颗粒形式的聚合物 PA 6.6Technyl 26AE1 进行稀释, 以获得 20 重量% (12 体积%) 的沉淀二氧化硅最终含量。将母料混合物和聚酰胺颗粒加入双螺杆挤出机入口中, 该挤出机配有埋头切割, 具有剪切剖面 (profil cisailant)。埋头切割装置使得可以由熔融混合物获得平均直径 1.5mm 的球形的珠。

[0138] 在上述条件下, 通过加入偶联剂 (氯丙基三甲氧基硅烷), 进行第二个试验。在稀释步骤之前, 通过在封闭混合器中的简单混合, 将液体硅烷浸渍在母料混合物上。在实施例中使用的含量为相对于沉淀二氧化硅 4 重量%。埋头切割装置使得可以由熔融混合物获得

平均直径 1.5mm 的球形的珠。

[0139] 产品的表征

[0140] 1. - 密度的测量

[0141] 将通过埋头切割获得的珠在 40°C 烘箱中干燥。根据以上所述程序测量密度。

[0142] 2. - 机械表征 (颗粒床的压榨)

[0143] 通过以上所述并示于图 1 和 2 中的试验单元和拉伸试验机对这些样品进行耐压评价。在试验的升温之前,环境温度下的相对湿度为 50%。将产品的量固定在 0.041lb/ft²(0.0195g/cm²)。

[0144] 一旦引入产品,将单元升温至试验温度 110°C。将油的温度通过恒温器 (Lauda Proline RP845) 保持在期望的温度下。使用的油为硅油 (Rhodorsil550)。

[0145] 在预载荷 (10N) 下在希望的温度下保持 1 小时后,进行试验。记录力 = f(位移) 的曲线,并进行校正以获得样品的校正位移: $Z_c = f(P)$ 。

[0146] 对于每个平台:0、3000、6000、8000 和 10000PSI(分别为 2、207、413、551 和 690bar),计算剩余孔隙度 Pr。

[0147] 结果给予下表 3 中:

[0148] 表 3

[0149] 在 110°C 下对 0.041lb/ft² 的珠的压榨试验的结果

[0150]

	密度	作为单元压力的函数的孔隙度 (%)				
		0	3000 PSI	6000 PSI	8000 PSI	10000 PSI
C7/PA 66	1.12	0.94	0.35	0.26	0.15	0.11
C8/PA66+40 重量%高岭土	1.47	0.95	0.39	0.26	0.21	0.19
E3/PA66+20 重量%二氧化硅	1.26	0.93	0.36	0.23	0.18	0.15
B4/PA66+20 重量%二氧化硅 +2 重量%偶联剂	1.26	0.9	0.42	0.3	0.26	0.22

[0151] 实施例 E 表示本发明,实施例 C 表示现有技术。

[0152] 所获得的结果清楚地表明,未加填料的聚酰胺 66 具有小于 1.35 的低密度,但是相反在 110°C、10000PSI 下具有低的剩余孔隙度 Pr。对于高含量的增强填料,典型地在常规使用的填料的情况下大于 20 体积%,材料的性能得到显著的改变。在 110°C、10000PSI 下剩余孔隙度 Pr 大于 0.15,但是这损害密度,使其高于 1.35。

[0153] 相反,沉淀二氧化硅的应用使得可以获得低密度和耐压性的良好的折衷。例如,用 20 重量%的沉淀二氧化硅,获得了在 110°C、10000PSI 下大于 0.15 的剩余孔隙度 Pr,同时保持密度在 1.26 以下。

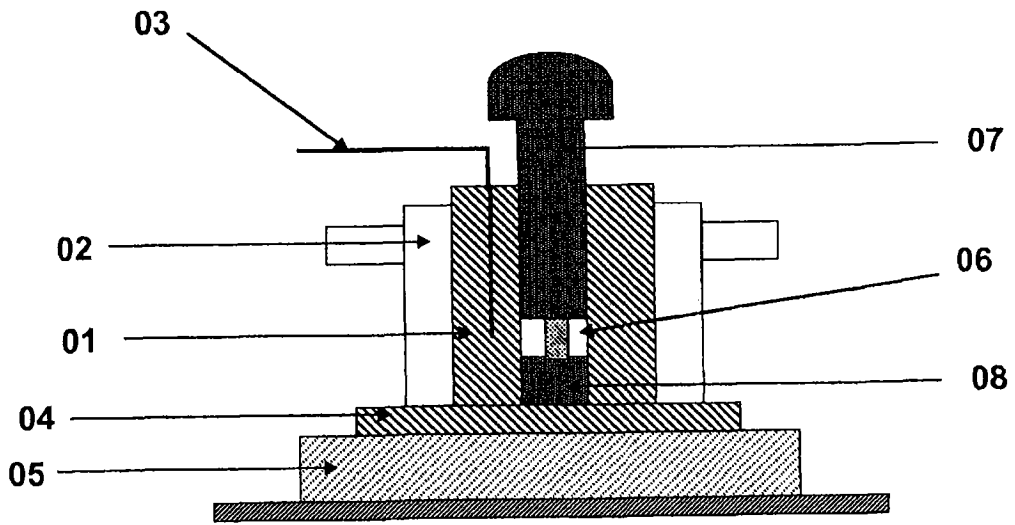


图 1

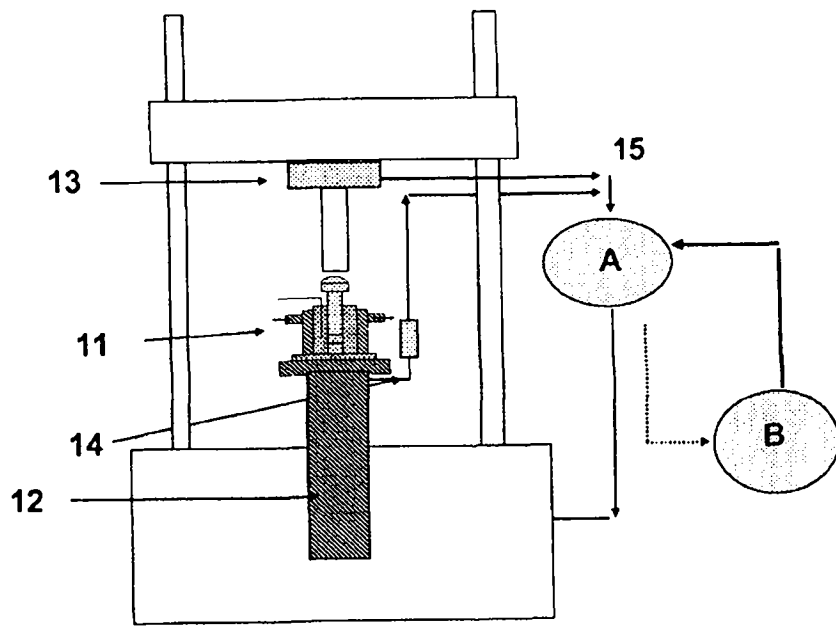


图 2