

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 5 月 10 日 (10.05.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/093333 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 8/03 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/105330
- (22) 国际申请日: 2023 年 6 月 30 日 (30.06.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202211356142.2 2022 年 11 月 1 日 (01.11.2022) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气集团有限公司 (**CHINA NATIONAL PETROLEUM CORPORATION**) [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。中国石化集团工程技术有限公司 (**CNPC ENGINEERING TECHNOLOGY R & D COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。
- (72) 发明人: 张洁 (**ZHANG, Jie**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。孙金声 (**SUN, Jinsheng**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。赵志良 (**ZHAO, Zhiliang**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼,

Beijing 102206 (CN)。王双威 (**WANG, Shuangwei**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。张瀚爽 (**ZHANG, Hanshi**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。周双君 (**ZHOU, Shuangjun**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。何雷 (**HE, Lei**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。赵利 (**ZHAO, Li**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。马勇 (**MA, Yong**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。郭建华 (**GUO, Jianhua**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。王锐 (**WANG, Rui**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。姚旭洋 (**YAO, Xuyang**); 中国北京市昌平区黄河街 5 号院 1 号楼, Beijing 102206 (CN)。

(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (**LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM**); 中国北京市海淀区西直门北大街 32 号枫蓝国际 A 座 8F-6, Beijing 100082 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) **Title:** SURFACE MODIFIER FOR DRILLING FLUID AND PREPARATION METHOD FOR SURFACE MODIFIER

(54) 发明名称: 一种钻井液用表面修饰剂及其制备方法

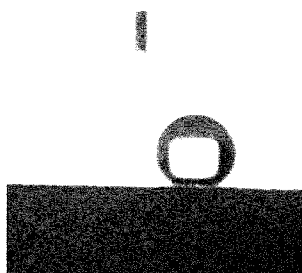


图 1

(57) **Abstract:** Provided in the present application are a surface modifier for a drilling fluid and a preparation method for the surface modifier. The surface modifier for the drilling fluid of the present application comprises the following components in parts by mass: 100-130 parts of a polyether chain segment siloxane polymer; 60-80 parts of a block fluoroethylene copolymer; 60-70 parts of an acrylic higher ester polymer; 1-5 parts of mercaptan; 5-10 parts of nanoparticles; 10-15 parts of polyethylene glycol; 7-9 parts of trimethyl ammonium chloride; 10-25 parts of dimethyl ammonium chloride; and 400-500 parts of deionized water. The surface modifier for the drilling fluid can relieve the liquid-phase trap damage of a compact/shale reservoir, and can relieve oil film damage and emulsification damage possibly caused by an oil-based drilling fluid and a subsequent water-based working fluid, such that a test yield is improved.

(57) 摘要: 本申请提供一种钻井液用表面修饰剂及其制备方法。本申请的钻井液用表面修饰剂, 按照质量份数包括: 聚醚链段硅氧烷聚合物 100-130 份; 嵌段氟乙烯类共聚物 60-80 份; 丙烯酸高级酯聚合物 60-70 份; 硫醇 1-5 份; 纳米颗粒 5-10 份; 聚乙二醇 10-15 份; 三甲基氯化铵 7-9 份; 二甲基氯化铵 10-25 份; 去离子水 400-500 份。该钻井液用表面修饰剂能够解除致密/页岩储层的液相圈闭损害; 解除由于油基钻井液与后续水基工作液可能会引发的油膜损害及乳化损害, 提高测试产量。

CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种钻井液用表面修饰剂及其制备方法

本申请要求于 2022 年 11 月 01 日提交中国专利局、申请号为
5 202211356142.2、申请名称为“一种钻井液用表面修饰剂及其制备方法、应用”
的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请实施例涉及石油钻井技术领域，尤其涉及一种钻井液用表面修饰
10 剂及其制备方法、应用。

背景技术

随着全球能源消费的持续增加，非常规油气资源的开发得到了广泛的关
注。致密油气及页岩油气是非常规油气资源的重要组成部分，因此非常规油
15 气及页岩油气的高效开发对非常规油气资源的开发具有重要意义。与常规油
气储层相比，致密油气储层以及页岩油气储层的地质条件极为特殊（高温、
高压、高应力、天然裂缝发育），工程作业环节多、程序复杂、安全风险大，
建井及开发生产阶段更易遭受严重的储层损害。

致密油气储层以及页岩油气储层的损害类型主要包括固相堵塞、流体敏
20 感性损害和液相圈闭损害。油基钻井液与后续水基工作液配伍性不足，固相
封堵层在酸液中解堵率低于 20%，液相伤害可解堵能力差。其中，液相圈闭
损害对储层的影响极为严重，因此需要开发一种能够解除由于油基钻井液与
后续水基工作液可能会引发的油膜损害及乳化损害的钻井液用表面修饰剂。

25 发明内容

本申请提供一种钻井液用表面修饰剂，该钻井液用表面修饰剂能够解除致
密/页岩储层的液相圈闭损害；解除由于油基钻井液与后续水基工作液可能会
引发的油膜损害及乳化损害，提高测试产量。

本申请提供一种钻井液用表面修饰剂的制备方法，该制备方法能够制备

出上述的钻井液用表面修饰剂，制备方法简单，容易操作。

本申请提供一种钻井液，该钻井液包括上述的钻井液用表面修饰剂，因此可以降低油气储层的液相圈闭损害。

本申请提供一种钻井液用表面修饰剂，其中，按照质量份数包括：

- 5 聚醚链段硅氧烷聚合物 100-130 份；
嵌段氟乙烯类共聚物 60-80 份；
丙烯酸高级酯聚合物 60-70 份；
硫醇 1-5 份；
纳米颗粒 5-10 份；
10 聚乙二醇 10-15 份；
三甲基氯化铵 7-9 份；
二甲基氯化铵 10-25 份；
去离子水 400-500 份。

- 15 如上所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述聚醚链段硅氧烷聚合物包
含疏水基团和亲水基团；

所述疏水基团选自聚硅氧烷链段和/或嵌段氟聚硅氧烷链段；

所述亲水基团选自醚基和/或羟基。

- 20 如上所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述聚醚链段硅氧烷聚合物选自聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷酯、支链聚醚改性聚硅氧烷、
端羟基聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷磷酸酯和乙氧基聚醚改性
三硅氧烷中的至少一种。

- 25 如上所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述嵌段氟乙烯类共聚物选自
乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏乙烯-六氟异丁烯共聚物、
氟化乙烯丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚
物中的至少一种；和/或，

- 30 所述硫醇选自 3-(1',3'-氧硫杂戊环)-2-丁硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、丙炔
-四聚乙二醇-硫醇、1,3-丙二硫醇、1,6-己二硫、1-对孟烯-8-硫醇、2-甲基-1-
丁硫醇、2-甲基-3-呋喃硫醇、正十二烷基硫醇、3-甲基-2-丁硫醇、4-4-硫代二
苯硫醇、正十二硫醇、3,6-二氧-1,8-辛二硫醇、3(二甲基氨基)-1-丙硫醇和
十二烷基叔硫醇中的至少一种；和/或，

所述纳米颗粒选自疏水纳米二氧化硅、纳米聚硅、纳米石墨颗粒和纳米氧化钛中的至少一种；和/或，

所述纳米颗粒的平均粒径为 50-100nm。

如上所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述聚乙二醇的数均分子量为
5 500-6000；和/或，

所述聚乙二醇的运动粘度为 2.5-25mm²/s。

如上所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述丙烯酸高级酯聚合物通过丙烯酸高级酯单体、丙烯酸类单体以及乙烯单体共聚反应得到。

如上所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述三甲基氯化铵选自十二烷
10 基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、(3-羧丙基)三甲基氯化铵、十六
烷基三甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、羟丙基三甲
基氯化铵、苯基三甲基氯化铵和 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵中的至少一种；
和/或，

所述二甲基氯化铵选自二甲基二烯丙基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯
15 化铵、(二甲氨基亚甲基)二甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、(氯亚甲
基)二甲基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双辛烷基二甲基氯化铵、双
十烷基二甲基氯化铵、聚二烯二甲基氯化铵和丙撑基双十八烷基二甲基氯化
铵中的至少一种。

本申请提供一种如上所述的钻井液用表面修饰剂的制备方法，其中，通
20 过对原料体系进行均质乳化处理得到；

所述原料体系按照质量份数包括：

聚醚链段硅氧烷聚合物	100-130 份；
嵌段氟乙烯类共聚物	60-80 份；
丙烯酸高级酯聚合物	60-70 份；
25 硫醇	1-5 份；
纳米颗粒	5-10 份；
聚乙二醇	10-15 份；
三甲基氯化铵	7-9 份；
二甲基氯化铵	10-25 份；
30 去离子水	400-500 份。

本申请提供一种钻井液，其中，包括如上所述的钻井液用表面修饰剂。

如上所述的钻井液，其中，基于所述钻井液的总质量，所述钻井液用表面修饰剂的质量百分含量为 0.2-1%。

如上所述的钻井液，其中，基于钻井液的总质量，钻井液用表面修饰剂
5 的质量百分含量为 0.3-0.5%。

本申请提供一种钻井液用表面修饰剂，该钻井液用表面修饰剂用于钻井液中能够有效降低储层岩石的表面自由能，降低储层岩石的表面亲水性，进而有助于降低油气储层的液相圈闭损害，尤其是可以降低致密油气储层以及页岩油气储层的液相圈闭损害。

10 本申请的钻井液用表面修饰剂的制备方法，能够制备出上述的钻井液用表面修饰剂，并且制备方法简单，容易操作。

本申请的钻井液，包括上述的钻井液用表面修饰剂，该钻井液能够有效降低储层岩石的表面自由能，降低储层岩石的表面亲水性，进而有助于降低油气储层的液相圈闭损害，尤其是可以降低致密油气储层以及页岩油气储层的液相圈闭损害。
15 的液相圈闭损害。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍，而易见地，下面
20 描述中的附图是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的灰岩的表面水接触角；

图 2 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的灰岩的表面乙二醇接触角；
25 面乙二醇接触角；

图 3 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的砂岩的表面水接触角；

图 4 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的砂岩的表面乙二醇接触角；

30 图 5 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的吉木萨尔

页岩油页岩的表面水接触角；

图 6 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的吉木萨尔页岩油页岩的表面乙二醇接触角；

5 图 7 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的川渝龙马溪组页岩的表面水接触角；

图 8 为实施例 2 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的川渝龙马溪组页岩的表面乙二醇接触角；

图 9 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的灰岩的表面水接触角；

10 图 10 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的灰岩的表面乙二醇接触角；

图 11 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的砂岩的表面水接触角；

15 图 12 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的砂岩的表面乙二醇接触角；

图 13 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的吉木萨尔页岩油页岩的表面水接触角；

图 14 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的吉木萨尔页岩油页岩的表面乙二醇接触角；

20 图 15 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的川渝龙马溪组页岩的表面水接触角；

图 16 为实施例 3 中的钻井液表面修饰剂制备的钻井液处理后的川渝龙马溪组页岩的表面乙二醇接触角。

25 具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

30

本申请的第一方面提供一种钻井液用表面修饰剂，其中，按照质量份数包括：

- | | | |
|----|------------|------------|
| | 聚醚链段硅氧烷聚合物 | 100-130 份； |
| 5 | 嵌段氟乙烯类共聚物 | 60-80 份； |
| | 丙烯酸高级酯聚合物 | 60-70 份； |
| | 硫醇 | 1-5 份； |
| | 纳米颗粒 | 5-10 份； |
| | 聚乙二醇 | 10-15 份； |
| 10 | 三甲基氯化铵 | 7-9 份； |
| | 二甲基氯化铵 | 10-25 份； |
| | 去离子水 | 400-500 份。 |

本申请中，可以使用吊环法测定钻井液的临界表面张力和临界胶束质量浓度，该钻井液的临界表面张力为 17-21mN/m，临界胶束质量浓度为 0.04%~0.15%，HLB 值为 5~10。本申请的钻井液用表面修饰剂，包括特定含量的特定化合物，该钻井液用表面修饰剂用于钻井液中时，容易在岩石表面强烈吸附，降低储层岩石表面能，使储层岩石的表面由水润湿转变为中间润湿或油润湿，降低钻井液对储层岩石的毛细管压力，促进钻井液的液相返排，进而有效降低钻井过程的液相圈闭损害。

本申请中，可以对聚醚链段硅氧烷聚合物、嵌段氟乙烯类共聚物、丙烯酸高级酯聚合物、硫醇、纳米颗粒、聚乙二醇、三甲基氯化铵以及二甲基氯化铵进行进一步的选择，以期进一步提高各原料的配伍性，进一步降低钻井过程的液相圈闭损害。

在本申请的一些实施方式中，聚醚链段硅氧烷聚合物包含疏水基团和亲水基团；

疏水基团选自聚硅氧烷链段和/或嵌段氟聚硅氧烷链段；
亲水基团选自醚基和/或羟基。

在本申请的一些实施方式中，聚醚链段硅氧烷聚合物选自聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷酯、支链聚醚改性聚硅氧烷、端羟基聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷磷酸酯和乙氧基聚醚改性三硅氧烷中的至

少一种。

在本申请的一些实施方式中，嵌段氟乙烯类共聚物选自乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏乙烯-六氟异丁烯共聚物、氟化乙烯丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的至少一种。本申请对上述聚合物的聚合度以及分子量不做特别限定。

在本申请的一些实施方式中，硫醇选自 3-(1', 3'-氧硫杂戊环)-2-丁硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、丙炔-四聚乙二醇-硫醇、1, 3-丙二硫醇、1,6-己二硫醇、1-对孟烯-8-硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、2-甲基-3-呋喃硫醇、正十二烷基硫醇、3-甲基-2-丁硫醇、4-4-硫代二苯硫醇、正十二硫醇、3,6-二氧-1,8-辛二硫醇、3-(二甲基氨基)-1-丙硫醇和十二烷基叔硫醇中的至少一种；和/或，

纳米颗粒选自疏水纳米二氧化硅、纳米聚硅、纳米石墨颗粒和纳米氧化钛中的至少一种；和/或，

纳米颗粒的平均粒径为 50-100nm。

本申请中，疏水纳米二氧化硅指的是 10 μ L 水滴接触角大于 90° 的纳米二氧化硅。

在本申请的一些实施方式中，聚乙二醇的数均分子量为 500-6000；和/或，聚乙二醇的运动粘度为 2.5-25mm²/s。

在本申请的一些实施方式中，丙烯酸高级酯聚合物通过丙烯酸高级酯单体、丙烯酸类单体以及乙烯单体共聚反应得到。

在具体的实施方式中，可以通过包括以下步骤的方法得到丙烯酸高级酯聚合物：

向反应釜中加入有机溶剂和丙烯酸高级酯单体，搅拌升温 50-60°C，加入丙烯酸类单体，继续升温至 65-75°C；

向反应釜中加入引发剂和乙烯单体进行共聚反应，反应 1~2 小时后将溶液冷却，过滤或离心，得到浅蓝色透明溶液，用碱液中和至 pH 为 6-7，得到丙烯酸高级酯聚合物。

在上述制备过程中，丙烯酸高级酯单体的结构式可以为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{m-1}\text{OOCCH}=\text{CH}_2$ ，m 为 3~18 中的偶数；有机溶剂可以为正己烷、乙烯乙二醇醚、苯乙烯、乙烯乙酯、四氢呋喃、二甲基乙酰胺和甲基乙基酮中的至少一种；丙烯酸类单体可以为丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟

丙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯和一缩二乙二醇双丙烯酸酯中的至少一种；乙烯单体可以为苯乙烯、乙酸乙烯酯、叔丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,4-丁二醇单乙烯基醚和苯甲酸乙烯基醚中的至少一种；引发剂可以为三氟化硼乙醚、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰和过氧化羟基二异丙苯中的至少一种；碱液可以为氢氧化钠水溶液和/或氢氧化钾溶液。

进一步地，丙烯酸高级酯单体、有机溶剂、乙烯单体、丙烯酸类单体以及引发剂的质量比为 100: (15-35): (3.5~4.5): (5.5-10.5): (15-35)；

乙烯单体可以配制成质量分数为 0.15%-0.25% 的乙醇溶液；引发剂可以配制成质量分数为 0.1%-0.15% 的水溶液；丙烯酸类单体配成质量分数为 12%-18% 的乙醇溶液；

碱液中，氢氧化钠和/或氢氧化钾的质量百分含量为 10-20%。

在本申请的一些实施方式中，三甲基氯化铵选自十二烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、(3-羧丙基)三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、羟丙基三甲基氯化铵、苯基三甲基氯化铵和 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵中的至少一种；和/或，

二甲基氯化铵选自二甲基二烯丙基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、(二甲氨基亚甲基)二甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、(氯亚甲基)二甲基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双辛烷基二甲基氯化铵、双十烷基二甲基氯化铵、聚二烯二甲基氯化铵和丙撑基双十八烷基二甲基氯化铵中的至少一种。

本申请的第二方面提供一种钻井液用表面修饰剂的制备方法，其中，通过对原料体系进行均质乳化处理得到；

原料体系按照质量份数包括：

聚醚链段硅氧烷聚合物 100-130 份；

嵌段氟乙烯类共聚物 60-80 份；

丙烯酸高级酯聚合物 60-70 份；

硫醇 1-5 份；

纳米颗粒 5-10 份；
聚乙二醇 10-15 份；
三甲基氯化铵 7-9 份；
二甲基氯化铵 10-25 份；
5 去离子水 400-500 份。

可以理解，对上述组成的原料体系进行均质乳化处理，即可以得到本申请的钻井液用表面修饰剂。

在一些实施方式中，可以将上述组成的原料体系置于充满氮气的高压均质器中，在 40-65MPa 的压力下升温至 40°C 进行均质乳化处理 5-10 次，得到
10 本申请的钻井液用表面修饰剂。

本申请的钻井液用表面修饰剂的制备方法，能够制备出可以降低油气储层液相圈闭损害的钻井液用表面修饰剂，该制备方法操作简单，生产成本低，适合广泛应用推广。

本申请的第三方面提供一种钻井液，其中，包括上述的钻井液用表面修
15 饰剂。

可以理解，将本申请的钻井液用表面修饰剂与其他钻井液辅剂相互匹配，能够得到钻井液。该钻井液用于油气开发时，能够有效降低储层岩石的表面自由能，降低储层岩石的表面亲水性，进而有助于降低油气储层的液相圈闭损害，尤其是可以降低致密油气储层以及页岩油气储层的液相圈闭损害。

20 在本申请的一些实施方式中，基于钻井液的总质量，钻井液用表面修饰剂的质量百分含量为 0.2-1% 时，该钻井液用于油气开发时，不仅成本低，而且能够更好的降低油气储层的液相圈闭损害。进一步地，基于钻井液的总质量，钻井液用表面修饰剂的质量百分含量为 0.3-0.5%。

25 在一些实施方式中，使用钻井液用表面修饰剂的质量百分含量为 0.3-0.5% 的钻井液对储层岩石进行处理，可以使储层岩石的表面更加疏油疏水，例如，可以使储层岩石表面的乙二醇接触角大于 90°，可以使储层岩石表面的水接触角大于 110°。储层岩石可以选自灰岩、砂岩、页岩或致密页岩。

以下，结合具体的实施例进一步说明本申请的技术方案。

实施例 1

本实施例的钻井液用表面修饰剂通过包括以下步骤的方法制备得到：

1) 制备丙烯酸高级酯聚合物：

向反应釜中加入 20 质量份的乙烯乙二醇醚和 100 质量份的丙烯酸高级酯单体 (m=12)，搅拌升温至 55℃，加入 6 质量份的甲基丙烯酸异冰片酯，继续升温至 75℃；向反应釜中加入 15 质量份的过氧化二异丙苯和 4 质量份的乙酸乙烯酯进行共聚反应，反应 2 小时后将溶液冷却，过滤或离心，得到浅蓝色透明溶液，用碱液中和至 pH 为 7，即得到丙烯酸高级酯聚合物；

其中，碱液为质量百分数为 15% 的氢氧化钠水溶液。

2) 制备钻井液用表面修饰剂

使高压釜升温至 40℃，用氮气置换 1 小时后，加入 100 质量份的支链聚醚改性聚硅氧烷、70 质量份乙烯-三氟氯乙烯共聚物、65 质量份的丙烯酸高级酯聚合物、2 质量份的 3-甲基-2-丁硫醇、7 质量份的纳米石墨颗粒、12 质量份的聚乙二醇；8 质量份的十六烷基三甲基氯化铵、15 质量份的双十八烷基二甲基氯化铵，500 质量份的去离子水，在 55MPa 下乳化 10 次得到钻井液用表面修饰剂；

其中，支链聚醚改性聚硅氧烷的数均分子量为 3500；乙烯-三氟氯乙烯共聚物的数均分子量为 30000；纳米石墨颗粒的平均粒径 D_{50} 为 55nm，聚乙二醇的数均分子量为 5000，运动粘度为 23mm²/s。

实施例 2

本实施例的钻井液用表面修饰剂通过包括以下步骤的方法制备得到：

1) 制备丙烯酸高级酯聚合物：

向反应釜中加入 25 质量份的四氢呋喃和 100 质量份的丙烯酸高级酯单体 (m=14)，搅拌升温至 60℃，加入 6.5 质量份的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，继续升温至 75℃；向反应釜中加入 18 质量份的三氟化硼乙醚和 4.5 质量份的叔丁基乙烯基醚进行共聚反应，反应 1.5 小时后将溶液冷却，过滤或离心，得到浅蓝色透明溶液，用碱液中和至 pH 为 6.5，即得到丙烯酸高级酯聚合物；

其中，碱液为质量百分数为 18% 的氢氧化钠水溶液。

2) 制备钻井液用表面修饰剂

使高压釜升温至 40℃，用氮气置换 1 小时后，加入 100 质量份的聚醚改性硅氧烷磷酸酯、65 质量份偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、62 质量份的丙烯酸高级酯聚合物、3 质量份的正十二烷基硫醇、7 质量份的纳米氧化钛、12 质量份的聚乙二醇；8 质量份的羟丙基三甲基氯化铵、15 质量份的（二甲氨基亚甲基）二甲基氯化铵，500 质量份的去离子水，在 55MPa 下乳化 10 次得到钻井液用表面修饰剂；

其中，聚醚改性硅氧烷磷酸酯的数均分子量为 1500；偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的数均分子量为 500；纳米氧化钛的平均粒径 D50 为 70nm，聚乙二醇的数均分子量为 4000，运动粘度为 20mm²/s。

10

实施例 3

本实施例的钻井液用表面修饰剂通过包括以下步骤的方法制备得到：

1) 制备丙烯酸高级酯聚合物：

向反应釜中加入 20 质量份的甲基乙基酮和 100 质量份的丙烯酸高级酯单体（m=10），搅拌升温至 55℃，加入 6.5 质量份的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，继续升温至 75℃；向反应釜中加入 16 质量份的过氧化苯甲酰和 4.5 质量份的 1,4 丁二醇单乙烯基醚进行共聚反应，反应 2 小时后将溶液冷却，过滤或离心，得到浅蓝色透明溶液，用碱液中和至 pH 为 7，即得到丙烯酸高级酯聚合物；

20 其中，碱液为质量百分数为 18%的氢氧化钾水溶液。

2) 制备钻井液用表面修饰剂

使高压釜升温至 40℃，用氮气置换 1 小时后，加入 110 质量份的端羟基聚醚改性聚二甲基硅氧烷、65 质量份的氟化乙烯丙烯共聚物、68 质量份的丙烯酸高级酯聚合物、4 质量份的 1-对孟烯-8-硫醇、8 质量份的疏水性纳米二氧化硅、12 质量份的聚乙二醇、9 质量份的（3-羧丙基）三甲基氯化铵、18 质量份的（二甲氨基亚甲基）二甲基氯化铵，500 质量份的去离子水，在 55MPa 下乳化 10 次得到钻井液用表面修饰剂；

其中，羟基聚醚改性聚二甲基硅氧烷的数均分子量为 850；氟化乙烯丙烯共聚物的数均分子量为 5100；疏水性纳米二氧化硅的平均粒径 D50 为 75nm，聚乙二醇的数均分子量为 3500，运动粘度为 16mm²/s。

30

试验例

将实施例和对比例中的钻井液用表面修饰剂配置成钻井液；其中，钻井液包括 2%试验用土以及 0.5 %钻井液用表面修饰剂，2%试验用土指的是 100ml 蒸馏水中添加 2g 试验用土，0.5 %钻井液用表面修饰剂指的是 100ml 蒸馏水中添加 0.5g 钻井液用表面修饰剂。试验用土满足 SY/T 5490 钻井液试验用土要求。

使用上述的钻井液分别浸泡不同的储层岩石得到待测样品；其中，浸泡时间为 8 小时，温度为 100 摄氏度，钻井液的体积为 350mL，储层岩石为圆柱体，圆柱体的横截面为直径 5cm 的圆，圆柱体的高为 5cm。

采用接触角实验仪分别测试待测样品的表面接触角，测试结果见表 1 以及图 1-16；采用接触角测定仪分别测试待测样品的表面能，测试结果见表 1。

表 1

	接触角介质/°						表面能 J/m²
	蒸馏水			乙二醇			
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	
灰岩	141.92	144.36	144.83	124.64	122.35	123.80	17.35
	141.13	142.94	144.85	105.99	106.92	105.73	20.34
砂岩	114.04	140.76	141.85	115.05	115.81	114.52	18.24
	144.84	142.32	141.07	117.34	118.43	117.28	16.54
页岩	142.50	143.54	143.33	114.79	113.74	114.52	16.34
	145.52	146.34	144.39	87.06	86.28	87.06	16.89
川渝页岩	130.30	131.27	131.25	104.01	103.09	103.57	16.45
	145.52	146.34	144.39	87.06	86.28	87.06	19.67
吉木萨尔 页岩油	132.50	133.54	133.33	104.79	103.74	104.52	18.56
	144.52	142.34	140.39	77.45	80.78	80.67	18.35

从表 1 和图 1-16 可以看出，本申请实施例制备的钻井液用表面修饰剂用于钻井液时，能够提高储层岩石的表面疏水疏油性以及降低储层岩石的表面自由能，有助于降低储层岩石的液相圈闭损害。

- 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，
- 5 或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

权 利 要 求 书

1.一种钻井液用表面修饰剂，其中，按照质量份数包括：

聚醚链段硅氧烷聚合物 100-130 份；

嵌段氟乙烯类共聚物 60-80 份；

5 丙烯酸高级酯聚合物 60-70 份；

硫醇 1-5 份；

纳米颗粒 5-10 份；

聚乙二醇 10-15 份；

三甲基氯化铵 7-9 份；

10 二甲基氯化铵 10-25 份；

去离子水 400-500 份。

2.根据权利要求 1 所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述聚醚链段硅氧烷聚合物包含疏水基团和亲水基团；

所述疏水基团选自聚硅氧烷链段和/或嵌段氟聚硅氧烷链段；

15 所述亲水基团选自醚基和/或羟基。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述聚醚链段硅氧烷聚合物选自聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷酯、支链聚醚改性聚硅氧烷、端羟基聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性硅氧烷磷酸酯和乙氧基聚醚改性三硅氧烷中的至少一种。

20 4.根据权利要求 1-3 任一项所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述嵌段氟乙烯类共聚物选自乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏乙烯-六氟异丁烯共聚物、氟化乙烯丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物中的至少一种；和/或，

所述硫醇选自 3-（1',3'-氧硫杂戊环）-2-丁硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、丙炔-四聚乙二醇-硫醇、1, 3-丙二硫醇、1,6-己二硫、1-对孟烯-8-硫醇、2-甲基-1-丁硫醇、2-甲基-3-呋喃硫醇、正十二烷基硫醇、3-甲基-2-丁硫醇、4-4-硫代二苯硫醇、正十二硫醇、3,6-二氧-1,8-辛二硫醇、3（二甲基氨基）-1-丙硫醇和十二烷基叔硫醇中的至少一种；和/或，

25 所述纳米颗粒选自疏水纳米二氧化硅、纳米聚硅、纳米石墨颗粒和纳米氧化钛中的至少一种；和/或，

所述纳米颗粒的平均粒径为 50-100nm。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述聚乙二醇的数均分子量为 500-6000；和/或，

所述聚乙二醇的运动粘度为 2.5-25mm²/s。

5 6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述丙烯酸高级酯聚合物通过丙烯酸高级酯单体、丙烯酸类单体以及乙烯单体共聚反应得到。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的钻井液用表面修饰剂，其中，所述三甲基氯化铵选自十二烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、（3-羧丙基）三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、羟丙基三甲基氯化铵、苯基三甲基氯化铵和 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵中的至少一种；和/或，

10 所述二甲基氯化铵选自二甲基二烯丙基氯化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、（二甲氨基亚甲基）二甲基氯化铵、月桂基二甲基氯化铵、（氯亚甲基）二甲基氯化铵、双十八烷基二甲基氯化铵、双辛烷基二甲基氯化铵、双十烷基二甲基氯化铵、聚二烯二甲基氯化铵和丙撑基双十八烷基二甲基氯化铵中的至少一种。

8. 一种权利要求 1-7 任一项所述的钻井液用表面修饰剂的制备方法，其中，通过对原料体系进行均质乳化处理得到；

20 所述原料体系按照质量份数包括：

聚醚链段硅氧烷聚合物 100-130 份；

嵌段氟乙烯类共聚物 60-80 份；

丙烯酸高级酯聚合物 60-70 份；

硫醇 1-5 份；

25 纳米颗粒 5-10 份；

聚乙二醇 10-15 份；

三甲基氯化铵 7-9 份；

二甲基氯化铵 10-25 份；

去离子水 400-500 份。

30 9. 一种钻井液，其中，包括权利要求 1-7 任一项所述的钻井液用表面修饰

剂。

10.根据权利要求 9 所述的钻井液，其中，基于所述钻井液的总质量，所述钻井液用表面修饰剂的质量百分含量为 0.2-1%。

11.根据权利要求 10 所述的钻井液，其中，基于钻井液的总质量，钻井液
5 用表面修饰剂的质量百分含量为 0.3-0.5%。

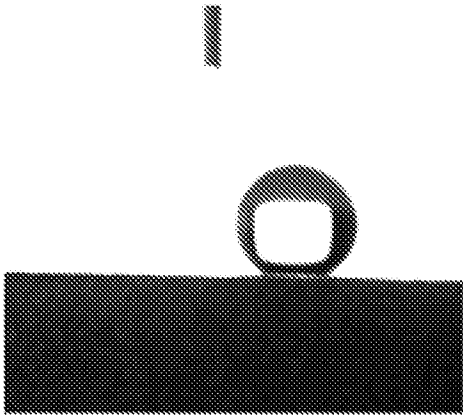


图 1

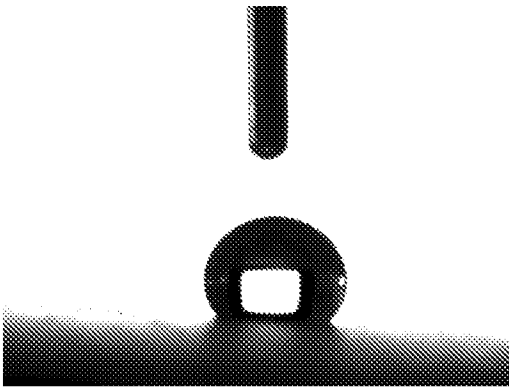


图 2

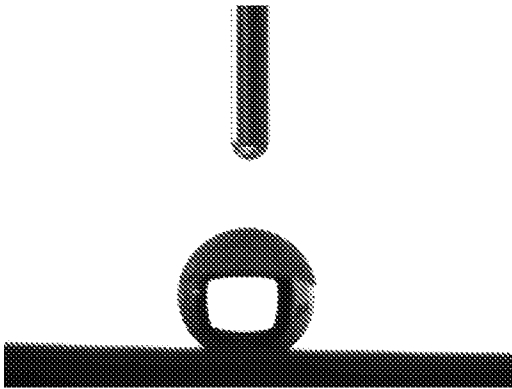


图 3

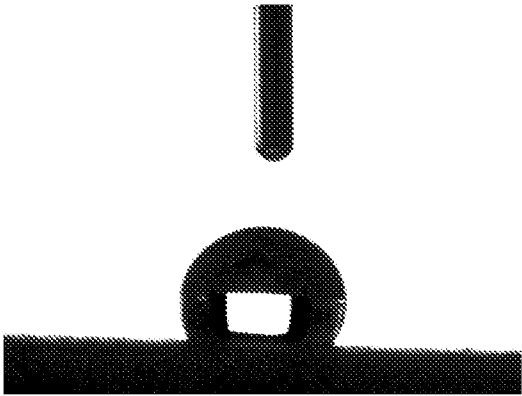


图 4

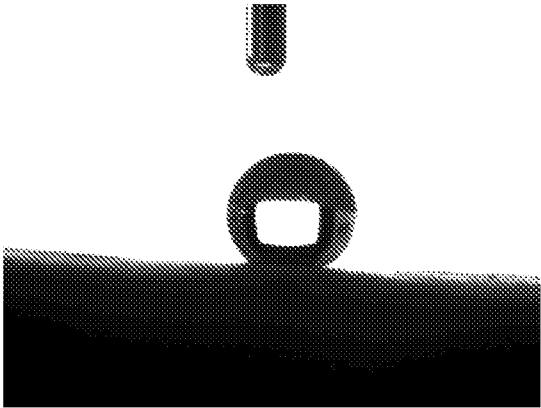


图 5

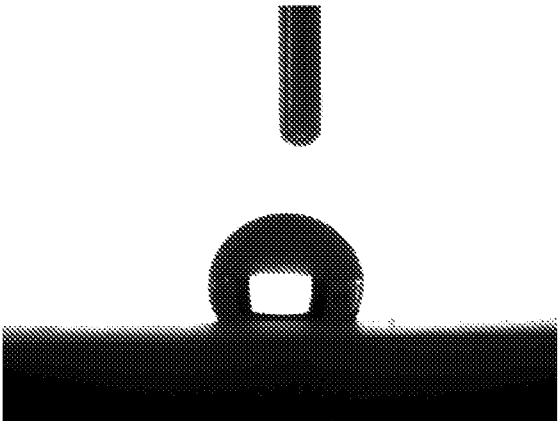


图 6

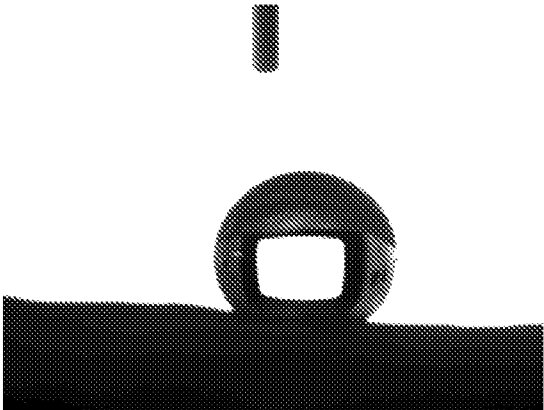


图 7

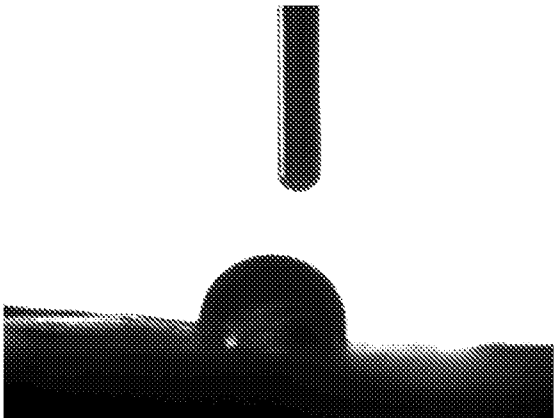


图 8

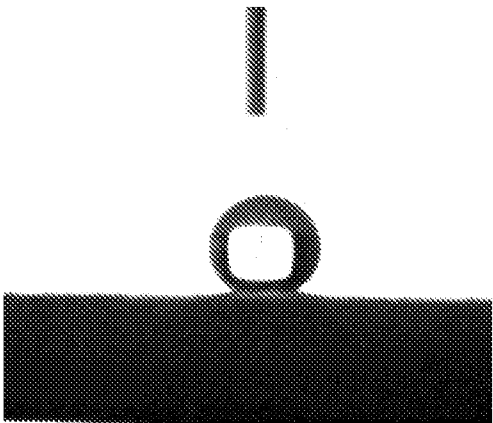


图 9

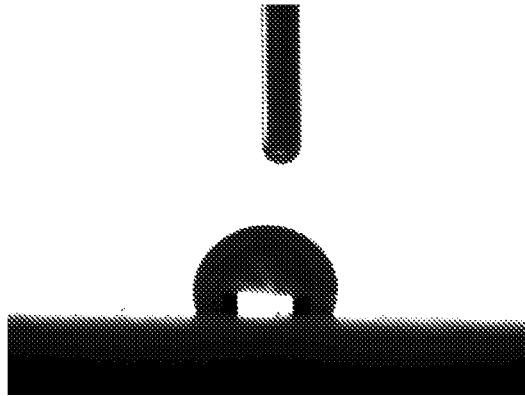


图 10

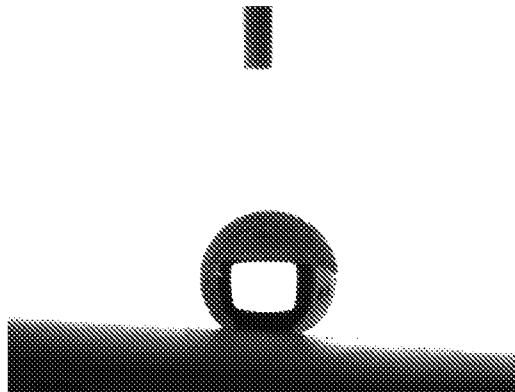


图 11

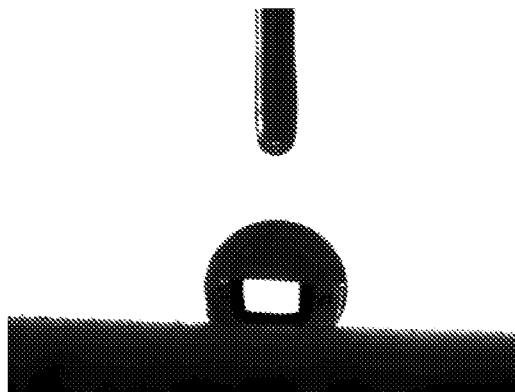


图 12

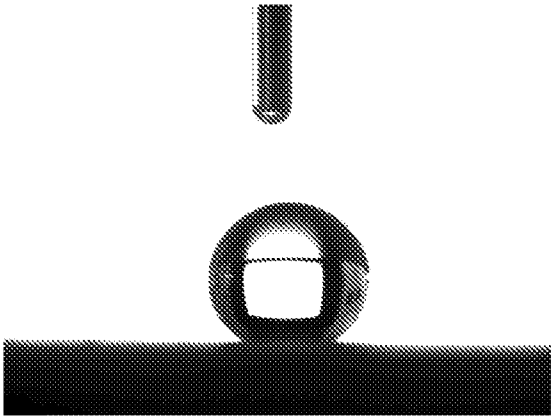


图 13

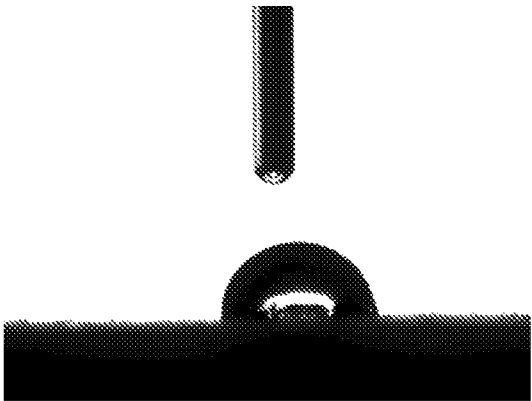


图 14

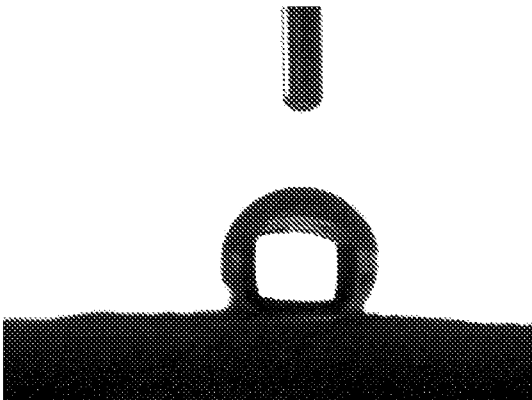


图 15

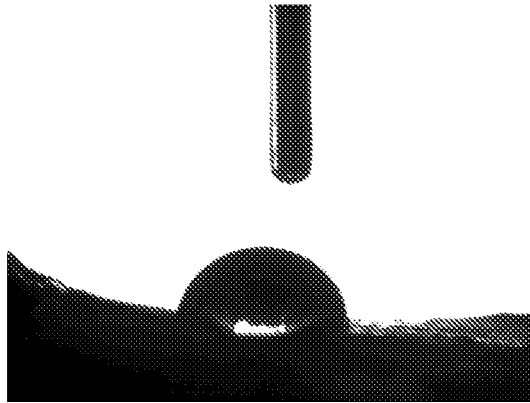


图 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/105330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K8/03(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC:C09K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CJFD, CNTXT, DWPL, ENTXT, ENTXTC, VEN, Web of Science: 岩层, 岩石, 页岩油, 液相圈闭, 油层, 储层, 地层, 致密油气, 钻井, 表面修饰, 表面张力, 表面自由能, 接触角, 采油, 亲油, 驱油, 疏水, 水相圈闭, 润湿反转, 丙烯酸, 长链, 长碳链, 长烷基, 长烷基链, 月桂, 多烷基, 壬, 癸, 二十, 二十二, 十, 十八, 十二, 十六, 硬脂酸, 高级, 酯, 氟乙烯, 氟丙烯, 氟丁烯, 氟化丙烯, 氟化丁烯, 氟化乙烯, 氟氯丙烯, 氟氯丁烯, 氟氯乙烯, 六氟丁烯, 氟乙炔, 偏氟氯乙炔, 偏氟乙炔, 三氟氯丙烯, 三氟氯丁烯, 三氟氯乙炔, 四氟丙烯, 四氟乙炔, 嵌段, 聚醚, 硅烷, 硅氧烷, 硅油, 聚乙二醇, 氯化铵, 阳离子, 纳米, 疏醇, Drilling, flooding, formation, nm, PEG, recovery, shale oil, +acrylate +polymer, Polyether+ +siloxane, Wet revers+, +ylene +fluoro+ylene, oil formation, Acrylic acid long chain ester, tight oil, Liquid Phase Trap, coupl+, Water Phase Trap, Surface Modif+, contact angle, interface free energy, Surface tension, +fluoro+ylene														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112029490 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP. et al.) 04 December 2020 (2020-12-04) description, paragraphs 6-22</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112111037 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 22 December 2020 (2020-12-22) description, paragraphs 23-27, 30, and 64-67, and embodiments 1 and 2</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016289526 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire document</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	CN 112029490 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP. et al.) 04 December 2020 (2020-12-04) description, paragraphs 6-22	1-11	Y	CN 112111037 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 22 December 2020 (2020-12-22) description, paragraphs 23-27, 30, and 64-67, and embodiments 1 and 2	1-11	A	US 2016289526 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire document	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	CN 112029490 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP. et al.) 04 December 2020 (2020-12-04) description, paragraphs 6-22	1-11												
Y	CN 112111037 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 22 December 2020 (2020-12-22) description, paragraphs 23-27, 30, and 64-67, and embodiments 1 and 2	1-11												
A	US 2016289526 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire document	1-11												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 09 October 2023		Date of mailing of the international search report 12 October 2023												
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/105330

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 113462373 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 01 October 2021 (2021-10-01) entire document	1-11
A	CN 106496621 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 15 March 2017 (2017-03-15) entire document	1-11
A	CN 106010495 A (CHENGDU FUJI SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-11
A	CN 106280834 A (WANG BIN et al.) 04 January 2017 (2017-01-04) entire document	1-11
A	CN 111499792 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP. et al.) 07 August 2020 (2020-08-07) entire document	1-11
A	CN 111534290 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP. et al.) 14 August 2020 (2020-08-14) entire document	1-11
A	CN 111732940 A (BEIJING SHIDABOCHENG TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 October 2020 (2020-10-02) entire document	1-11
A	CN 114805709 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 29 July 2022 (2022-07-29) entire document	1-11
A	US 2020165457 A1 (KEMIRA OYJ et al.) 28 May 2020 (2020-05-28) entire document	1-11
A	王彦玲等 (WANG, Yanling et al.). "用于解水锁的气润湿反转剂的合成与性能评价 (Non-official translation: Synthesis and Performance Evaluation of Air-Wetting Reversal Agents for Dehydrating Water Locks)" 西安石油大学学报(自然科学版) (Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science)), Vol. 30, No. 05, 25 September 2015 (2015-09-25), pages 97-102 ISSN: 1673-064X, entire document	1-11
A	刘晶 (LIU, Jing). "文东油田特低渗储层酸化增注体系的研究与应用 (Research on Acidizing Stimulation System and Its Application at Especially Low Permeability Reservoir in Wendong Oilfield)" 精细石油化工进展 (Advances in Fine Petrochemicals), Vol. 17, No. 02, 28 March 2016 (2016-03-28), pages 9-14 ISSN: 1009-8348, entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/105330

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112029490	A	04 December 2020	CN	112029490	B	05 July 2022
CN	112111037	A	22 December 2020	CN	112111037	B	11 February 2022
US	2016289526	A1	06 October 2016	WO	2015122878	A1	20 August 2015
				CA	2934624	A1	20 August 2015
				CA	2934624	C	08 January 2019
CN	113462373	A	01 October 2021	CN	113462373	B	02 August 2022
CN	106496621	A	15 March 2017	CN	106496621	B	14 June 2019
CN	106010495	A	12 October 2016	None			
CN	106280834	A	04 January 2017	CN	106280834	B	22 June 2018
CN	111499792	A	07 August 2020	CN	111499792	B	28 September 2021
CN	111534290	A	14 August 2020	CN	111534290	B	18 October 2022
CN	111732940	A	02 October 2020	CN	111732940	B	29 April 2022
CN	114805709	A	29 July 2022	CN	114805709	B	31 March 2023
US	2020165457	A1	28 May 2020	BR	112019028277	A2	11 August 2020
				AU	2018294333	A1	30 January 2020
				SA	520410924	B1	23 February 2023
				EP	3645631	A1	06 May 2020
				EP	3645631	A4	02 June 2021
				MX	2020000170	A	22 July 2020
				WO	2019006305	A1	03 January 2019
				AR	112487	A1	06 November 2019
				CA	3068616	A1	03 January 2019

A. 主题的分类 C09K8/03(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC:C09K 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CJFD,CNXT,DWPI,ENTXT,ENTXTC,VEN,Web of Science:岩层,岩石,页岩油,液相圈闭,油层,储层,地层,致密油气,钻井,表面修饰,表面张力,表面自由能,接触角,采油,亲油,驱油,疏水,水相圈闭,润湿反转,丙烯酸,长链,长碳链,长烷基,长烷基链,月桂,多烷基,壬,癸,二十,二十二,十,十八,十二,十六,硬脂酸,高级,酯, 氟乙烯,氟丙烯,氟丁烯,氟化丙烯,氟化丁烯,氟化乙烯,氟氯丙烯,氟氯丁烯,氟氯乙炔,六氟丁烯,氟乙炔,偏氟氯乙炔,偏氟乙炔,三氟氯丙烯,三氟氯丁烯,三氟氯乙炔,四氟丙炔,四氟乙炔,嵌段, 聚醚,硅烷,硅氧烷,硅油,聚乙二醇,氯化铵,阳离子,纳米,疏醇,Drilling,flooding,formation,nm,PEG,recovery,shale oil,+acrylate +polymer,Polyether+ +siloxane,Wet revers+,+ylene +fluoro+ylene,oil formation,Acrylic acid long chain ester,tight oil,Liquid Phase Trap,coupl+,Water Phase Trap,Surface Modif+,contact angle,interface free energy,Surface tension,+fluoro+ylene		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 112029490 A (中国石油天然气集团有限公司等) 2020年12月4日 (2020 - 12 - 04) 说明书第6-22段	1-11
Y	CN 112111037 A (中国石油大学(华东)) 2020年12月22日 (2020 - 12 - 22) 说明书第23-27、30、64-67段, 实施例1和2	1-11
A	US 2016289526 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC) 2016年10月6日 (2016 - 10 - 06) 全文	1-11
A	CN 113462373 A (中国石油大学(华东)) 2021年10月1日 (2021 - 10 - 01) 全文	1-11
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年10月9日		国际检索报告邮寄日期 2023年10月12日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 朱爱玉 电话号码 (+86) 020-28958998

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106496621 A (浙江大学) 2017年3月15日 (2017 - 03 - 15) 全文	1-11
A	CN 106010495 A (成都孚吉科技有限责任公司等) 2016年10月12日 (2016 - 10 - 12) 全文	1-11
A	CN 106280834 A (王滨等) 2017年1月4日 (2017 - 01 - 04) 全文	1-11
A	CN 111499792 A (中国石油天然气集团有限公司等) 2020年8月7日 (2020 - 08 - 07) 全文	1-11
A	CN 111534290 A (中国石油天然气集团有限公司等) 2020年8月14日 (2020 - 08 - 14) 全文	1-11
A	CN 111732940 A (北京石大博诚科技有限公司) 2020年10月2日 (2020 - 10 - 02) 全文	1-11
A	CN 114805709 A (中国石油大学 (华东)) 2022年7月29日 (2022 - 07 - 29) 全文	1-11
A	US 2020165457 A1 (KEMIRA OYJ等) 2020年5月28日 (2020 - 05 - 28) 全文	1-11
A	王彦玲等. "用于解水锁的气润湿反转剂的合成与性能评价" 西安石油大学学报(自然科学版), 第30卷, 第05期, 2015年9月25日 (2015 - 09 - 25), 第9 7-102页 ISSN: 1673-064X, 全文	1-11
A	刘晶. "文东油田特低渗储层酸化增注体系的研究与应用" 精细石油化工进展, 第17卷, 第02期, 2016年3月28日 (2016 - 03 - 28), 第9-14页 ISSN: 1009-8348, 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/105330

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112029490	A	2020年12月4日	CN	112029490	B	2022年7月5日
CN	112111037	A	2020年12月22日	CN	112111037	B	2022年2月11日
US	2016289526	A1	2016年10月6日	WO	2015122878	A1	2015年8月20日
				CA	2934624	A1	2015年8月20日
				CA	2934624	C	2019年1月8日
CN	113462373	A	2021年10月1日	CN	113462373	B	2022年8月2日
CN	106496621	A	2017年3月15日	CN	106496621	B	2019年6月14日
CN	106010495	A	2016年10月12日	无			
CN	106280834	A	2017年1月4日	CN	106280834	B	2018年6月22日
CN	111499792	A	2020年8月7日	CN	111499792	B	2021年9月28日
CN	111534290	A	2020年8月14日	CN	111534290	B	2022年10月18日
CN	111732940	A	2020年10月2日	CN	111732940	B	2022年4月29日
CN	114805709	A	2022年7月29日	CN	114805709	B	2023年3月31日
US	2020165457	A1	2020年5月28日	BR	112019028277	A2	2020年8月11日
				AU	2018294333	A1	2020年1月30日
				SA	520410924	B1	2023年2月23日
				EP	3645631	A1	2020年5月6日
				EP	3645631	A4	2021年6月2日
				MX	2020000170	A	2020年7月22日
				WO	2019006305	A1	2019年1月3日
				AR	112487	A1	2019年11月6日
				CA	3068616	A1	2019年1月3日