

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 318**

51 Int. Cl.:

C08F 220/56 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 232/04 (2006.01)
C08F 212/04 (2006.01)
C08F 226/02 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C09K 8/588 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2011 PCT/CN2011/001578**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13013356**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11870061 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2738190**

54 Título: **Macromolécula anfífila y uso**

30 Prioridad:

26.07.2011 CN 201110210344

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2017

73 Titular/es:

**BEIJING JUNLUN RUNZHONG
SCIENCE&TECHNOLOGY CO., LIMITED (100.0%)
Rm. 2306, Block A, Focus Square No. 6
Futongdong Street Wangjing Community,
Chaoyang District
Beijing 100102, CN**

72 Inventor/es:

**WANG, JINBEN;
SHI, XUEFENG;
XU, XIAOHUI;
HAN, YUCHUN;
WANG, YILIN y
YAN, HAIKE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 641 318 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Macromolécula anfífila y uso

5 Campo técnico

La presente invención, se refiere a una macromolécula anfífila y a usos de la misma, y dicha macromolécula anfífila se puede aplicar en la perforación de yacimientos petrolíferos, en la cementación de pozos, en la fracturación, en la captación y en el transporte del petróleo crudo, en el tratamiento de aguas residuales, en el tratamiento de lodos residuales, y en la fabricación de papel, y se puede usar como un agente para intensificar de la producción de petróleo y un agente de desplazamiento del petróleo intensificado, un reductor de la viscosidad del aceite pesado, un fluido de fracturación, un estabilizador de arcillas, un agente para el tratamiento de aguas residuales, un coadyuvante de retención y un coadyuvante de drenaje, y un agente de refuerzo para la fabricación de papel.

15 Antecedentes de la invención

Se cree que la función principal del polímero usado para la recuperación terciaria del petróleo aumenta la viscosidad de la solución y disminuye la permeabilidad al agua en la capa de petróleo, para reducir la relación de movilidad y ajustar el perfil de inyección de agua y mejorar, por tanto, la recuperación del petróleo aumentando el factor de conformidad. La viscosidad de las soluciones y la estabilidad de la viscosidad son indicadores importantes para la determinación de las características de desplazamiento de los polímeros, siendo también un problema clave para la determinación del efecto de la recuperación. Con el continuo aumento del contenido de agua global de los yacimientos petrolíferos, se hace cada vez más difícil extraer petróleo y mantener una producción estable, por lo que los requisitos sobre el polímero usado para la recuperación terciaria del petróleo también aumentan de manera constante.

La recuperación del aceite pesado es un problema común en todo el mundo. El aceite pesado tiene características de alta viscosidad, alto contenido de goma y de asfaltenos o un alto contenido de cera; el aceite pesado reúne aproximadamente el 70 % de azufre y el 90 % de nitrógeno del petróleo crudo, y el componente ligero que representa aproximadamente el 70 % del aceite pesado total es la sección convertible usando la tecnología actual, pero sigue siendo difícil convertirla de manera eficaz. El componente pesado, que representa aproximadamente el 20 % del aceite pesado total, es difícil de convertir directamente mediante el uso de la tecnología convencional. El resto de la fracción más pesada es el 10 % del residuo inferior del aceite pesado, que es rico en más del 70 % de metales y más del 40 % de azufre y nitrógeno, no se puede convertir eficazmente en producto ligero. El aceite pesado no fluye fácilmente en la formación, en la perforación de los pozos ni en los oleoductos. Además, debido al alto cociente de la movilidad del petróleo y del agua, el aceite pesado puede causar fácilmente muchos problemas tales como una rápida penetración del agua, un alto contenido de agua en el fluido producido y una fácil producción de arena en la formación. El proceso de recuperación de aceite pesado se puede dividir principalmente en la recuperación de la inundación líquida (por ejemplo, inundación de agua caliente, resoplo y soplo de vapor, inundación de vapor, etc.) y la recuperación del aumento del rendimiento (por ejemplo, pozo horizontal, pozo ramificado de composición, calefacción eléctrica, etc.). Un reductor de la viscosidad química puede dispersar y emulsionar eficazmente el aceite pesado, reducir notablemente la viscosidad del aceite pesado y disminuir la resistencia al flujo del aceite pesado en la formación y en la perforación de los pozos, lo que es significativamente importante para reducir el consumo de energía en el proceso de recuperación, reducir la contaminación de descarga y mejorar la recuperación de aceite pesado.

El documento CN101492515A desvela un copolímero de injerto modificado con acrilamida, y un método de preparación y uso del mismo. El copolímero de injerto modificado con acrilamida comprende acrilamida, monómero aniónico y/o monómero catiónico, macromonómero y monómero lipófilo iónico como componentes estructurales.

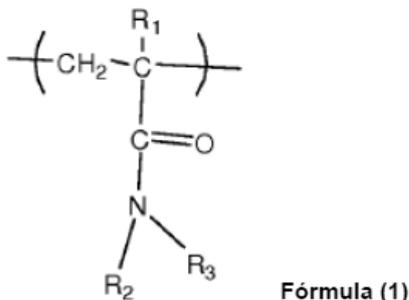
50 Descripción breve de la invención

En el siguiente contexto de la presente invención, a menos de que se defina de otro modo, el mismo grupo variable, y la misma fórmula molecular y estructural, tienen las mismas definiciones.

La presente invención se refiere a una macromolécula anfífila de acuerdo con la reivindicación 1. Esta macromolécula anfífila tiene unidades de repetición como las descritas más adelante: una unidad estructural A para el ajuste del peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga; una unidad estructural B muy impedida estéricamente; y una unidad estructural C anfífila.

En una realización, la unidad estructural A para ajustar el peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga comprende la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ y/o la unidad de monómero (met)acrílico A₂. Preferentemente, la unidad estructural A incluye la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ y/o la unidad de monómero (met)acrílico A₂ de forma simultánea. En la técnica, el peso molecular de la macromolécula anfífila se puede seleccionar según las necesidades, pudiéndose seleccionar dicho peso molecular preferentemente entre 1.000.000-20.000.000.

Preferentemente, la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ tiene una fórmula estructural (1):



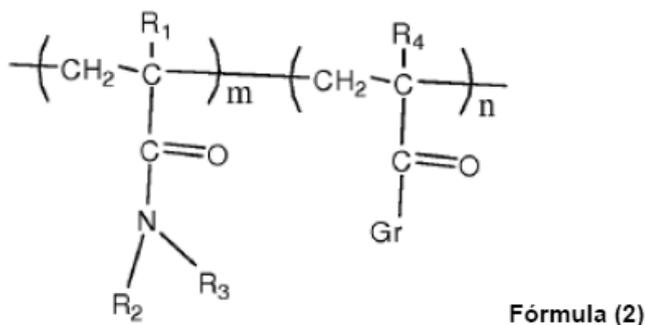
- 5 En la fórmula (1), R₁ es H o un grupo metilo; R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y un grupo alquilo C₁-C₃; R₂ y R₃ son preferentemente H.

Preferentemente, la unidad de monómero (met)acrílico A₂ es ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato. Preferentemente, el (met)acrilato es el metacrilato de sodio.

- 10 Preferentemente, el porcentaje molar de la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ en el total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila es del 70 al 99 % molar; preferentemente, del 70 al 90 % molar, y más preferentemente, del 72,85 al 78 % molar.

- 15 Preferentemente, el porcentaje molar de la unidad de monómero met(acrílico) A₂ en el total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila es del 1 al 30 % molar; preferentemente, del 1 al 25 % molar, y más preferentemente, del 20 al 25 % molar.

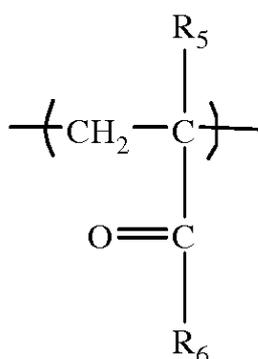
- 20 En otra realización, la unidad estructural A para la regulación del peso molecular, de la distribución del peso molecular y de las características de carga tiene una estructura de la fórmula (2):



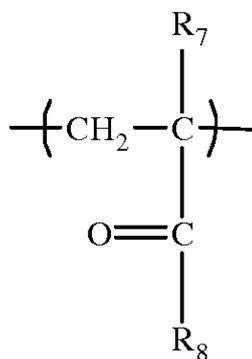
- 25 en la que R₁ es H o un grupo metilo; R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y un grupo alquilo C₁-C₃; R₂ y R₃ son preferentemente H; R₄ se selecciona de entre H o un grupo metilo; Gr, es -OH o -O⁻ Na⁺; m y n representan los porcentajes molares de las unidades estructurales en el total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila; y m es del 70 al 99 % molar, preferentemente del 70 al 90 % molar, más preferentemente del 72,85 al 78 % molar; n es del 1 al 30 % molar, preferentemente del 1 al 25 % molar, y más preferentemente del 20 al 25 % molar.

- 30 En otra realización, en la fórmula (2), R₁-R₃ son preferentemente H, y Gr es preferentemente -O⁻Na⁺.

- 35 La unidad estructural B muy impedida estéricamente contiene al menos una estructura G, en la que la estructura G es una estructura de hidrocarburo cíclico, formada sobre la base de dos átomos de carbono adyacentes en la cadena principal o se selecciona de una estructura de la fórmula (3), y la unidad estructural B muy impedida estéricamente contiene, opcionalmente, una estructura de fórmula (4):

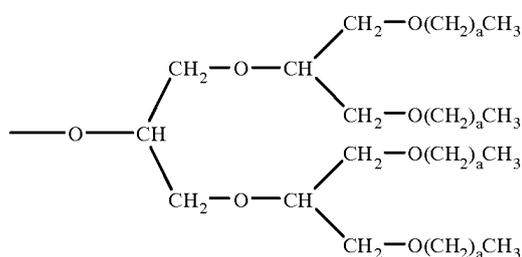


Fórmula (3)

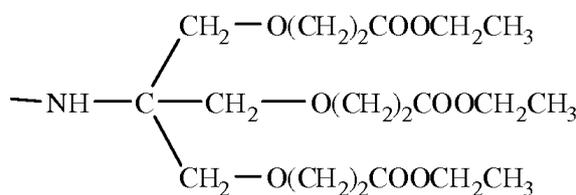


fórmula (4)

5 En la fórmula (3), R₅ es H o un grupo metilo; preferentemente, H; R₆ es un radical seleccionado del grupo que consiste en las estructuras de las fórmulas (5) y (6).



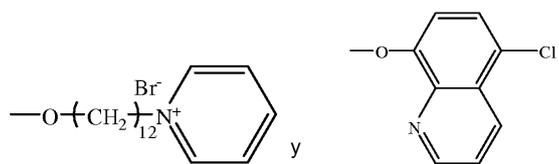
Fórmula (5)



fórmula (6)

10 En la fórmula (5), a es un número entero de 1 a 11, preferentemente de 1 a 7.

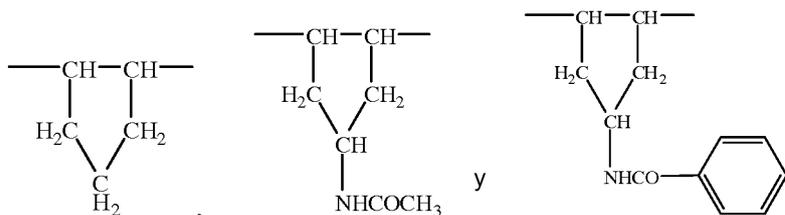
15 En la fórmula (4), R₇ es H o un grupo metilo; R₈ se selecciona del grupo que consiste en -NHPhOH, -OCH₂Ph, -OPhOH, -OPhCOOH y sus sales, -NHC(CH₃)₂CH₂SO₃H y sus sales, -OC(CH₃)₂(CH₂)_bCH₃, -NHC(CH₃)₂(CH₂)_cCH₃, -OC(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂(CH₂)_dCH₃, -NHC(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂(CH₂)_eCH₃, -O(CH₂)_fN⁺(CH₃)₂CH₂PhX⁻,



20 en la que b y c son respectivamente números enteros de 0 a 21, preferentemente de 1 a 11; d y e son respectivamente números enteros de 0 a 17, preferentemente de 1 a 7; f es un número entero de 2 a 8, preferentemente de 2 a 4; y X⁻ es Cl⁻ o Br⁻.

25 Preferentemente, la unidad estructural B muy impedida estéricamente comprende una estructura G y una estructura de fórmula (4).

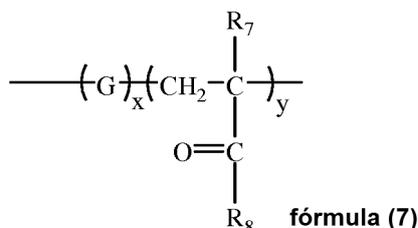
En otra realización, la estructura de hidrocarburo cíclico, formada sobre la base de dos átomos de carbono adyacentes en la cadena principal, se selecciona del grupo que consiste en:



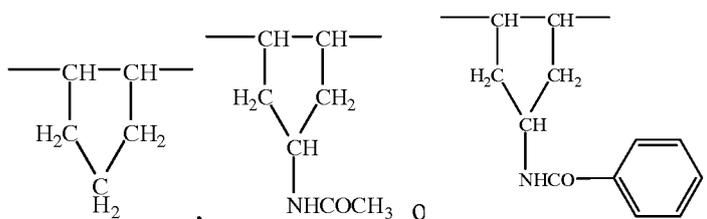
Preferentemente, el porcentaje molar de la estructura G de la unidad estructural B muy impedida estéricamente del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila es del 0,02 al 2 % molar, preferentemente, del 0,02 al 1,0 % molar, y más preferentemente, del 0,05 al 0,5 % molar.

5 Preferentemente, el porcentaje molar de la estructura de fórmula (4) de la unidad estructural B muy impedida estéricamente del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila es del 0,05 al 5 % molar, preferentemente, del 0,1 al 2,5 % molar, y más preferentemente, del 0,1 al 1,0 % molar.

10 En otra realización, la unidad estructural B muy impedida estéricamente tiene una estructura de fórmula (7).

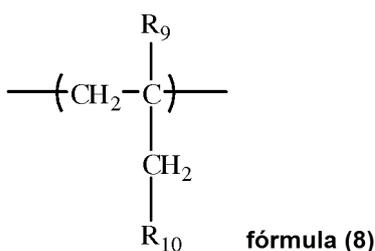


15 En la fórmula (7), la definición de G es como se ha descrito anteriormente, preferentemente, la estructura de fórmula (3),



20 las definiciones de R₇ y R₈ son como se han descrito en la fórmula (4). x e y representan los porcentajes molares de las unidades estructurales del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila, y x es del 0,02 al 2 % molar, preferentemente del 0,02 al 1,0 % molar, más preferentemente del 0,05 al 0,5 % molar; y es del 0,05 al 5 % molar, preferentemente del 0,1 al 2,5 % molar, y más preferentemente del 0,1 al 1,0 % molar.

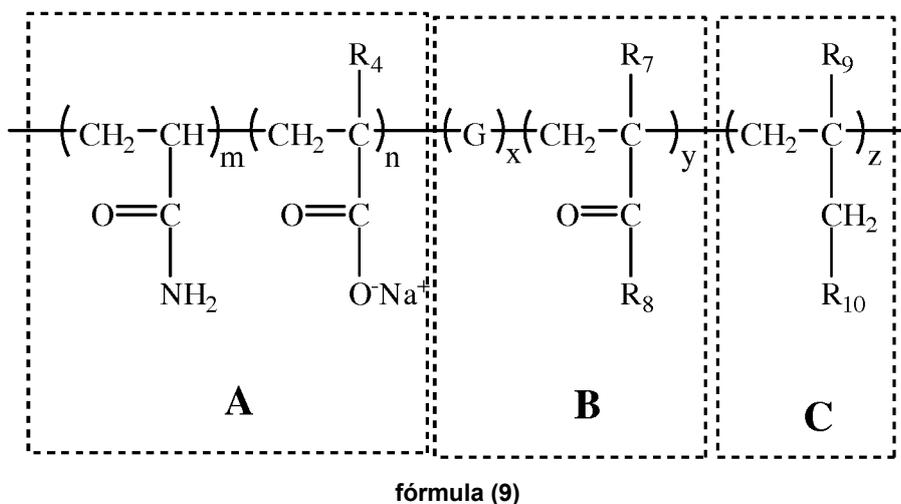
La unidad estructural C anfífila tiene una estructura de fórmula (8):



25 En la fórmula (8), R₉ es H o un grupo metilo; R₁₀ es -N⁺(CH₃)₂(CH₂)_ξCH₃X⁻, -N⁺((CH₂)_σCH₃)₃X⁻ o -N⁺(CH₃)((CH₂)_τCH₃)₂X⁻; ξ es un número entero de 3 a 21; σ es un número entero de 2 a 9; τ es un número entero de 3 a 15; X⁻ es Cl⁻ o Br⁻. Preferentemente, ξ es de 3 a 17, σ es de 2 a 5, τ es de 3 a 11.

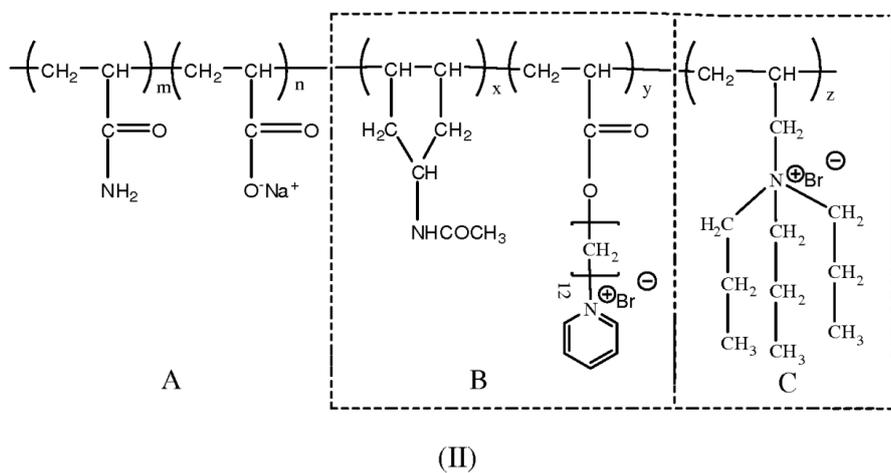
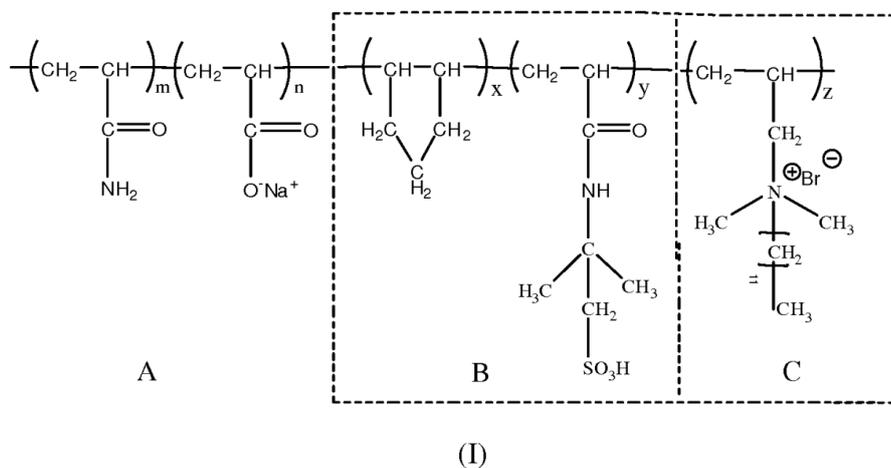
30 Preferentemente, el porcentaje molar de la unidad estructural C anfífila del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila es del 0,05 al 10 % molar, preferentemente, del 0,1 al 5,0 % molar, y más preferentemente, del 0,5 al 1,8 % molar.

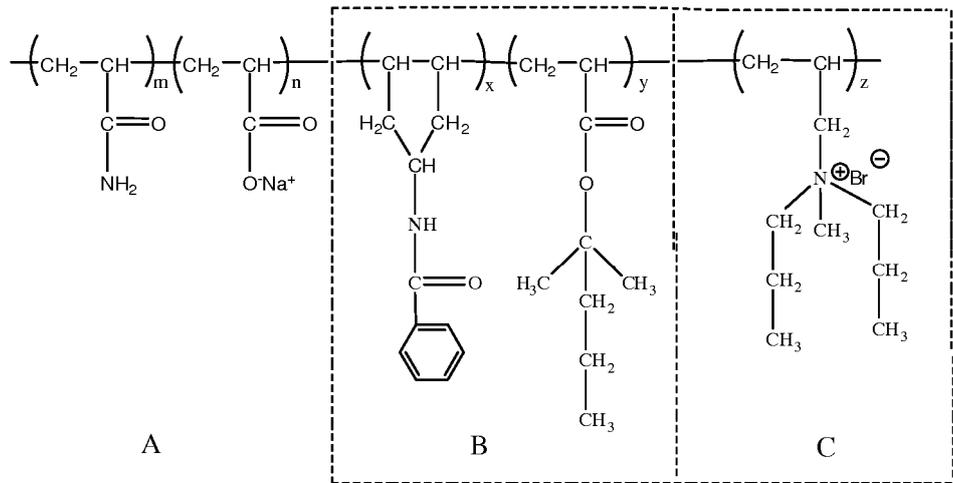
35 En otra realización, la macromolécula anfífila tiene una estructura de fórmula (9):



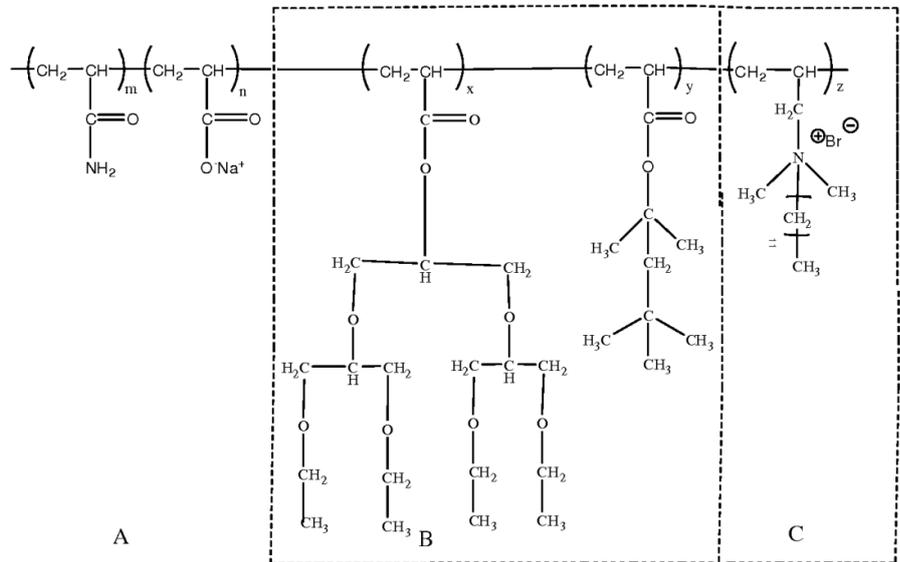
5 En la fórmula (9), las definiciones de R_4 , m y n son como se han descrito en la fórmula (2); las definiciones de R_7 , R_8 , G , x , e y y son como se han descrito en la fórmula (7), las definiciones de R_9 y R_{10} son como se han descrito en la fórmula (8); z representa el porcentaje molar de esta unidad estructural del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila, y z es del 0,05 al 10 % molar, preferentemente del 0,1 al 5,0 % molar, más preferentemente del 0,5 al 1,8 % molar.

10 En concreto, la presente invención proporciona un compuesto de alto peso molecular que tiene una estructura de fórmulas (I)-(X):

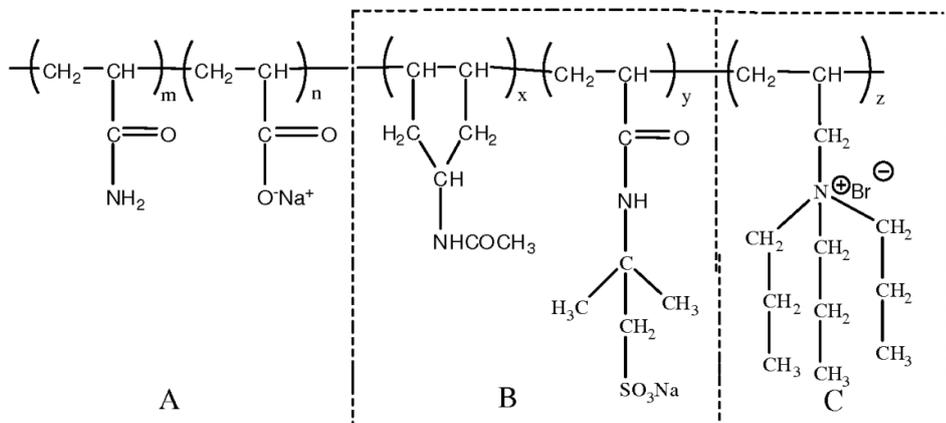




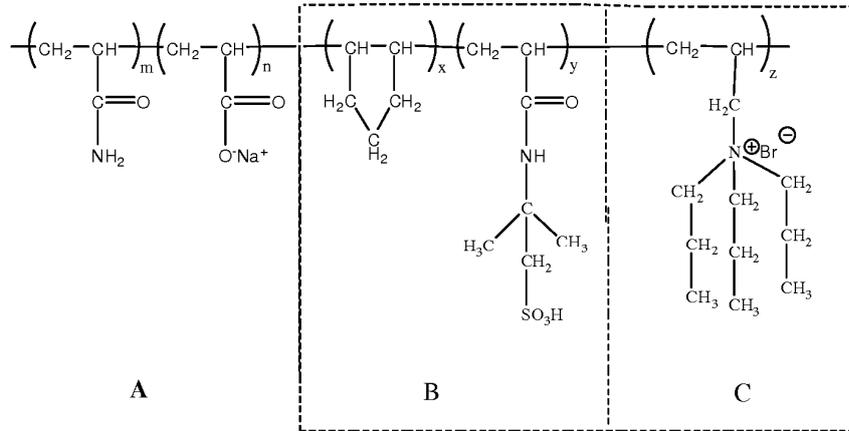
(III)



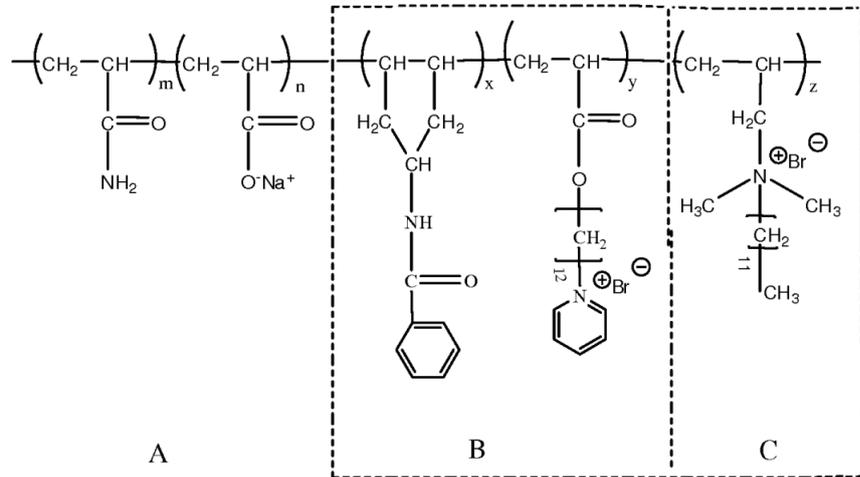
(IV)



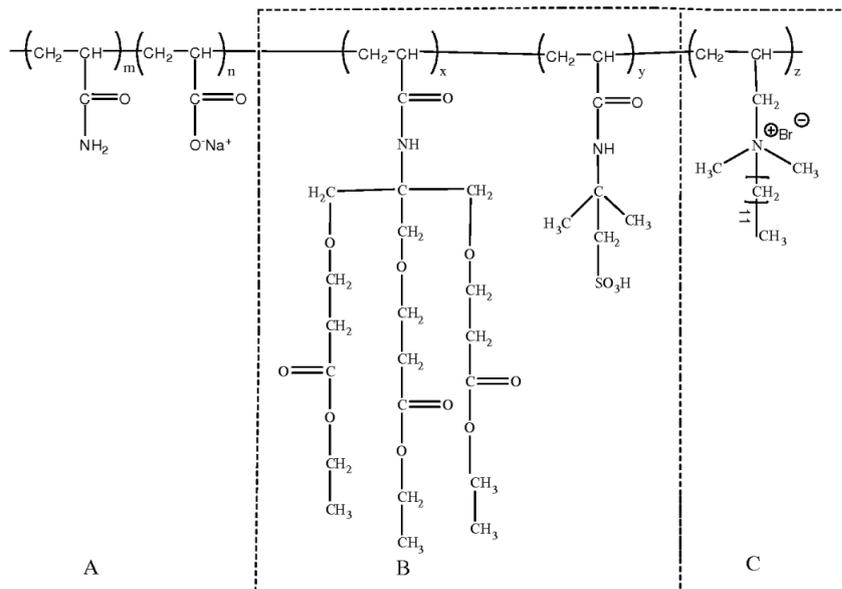
(V)



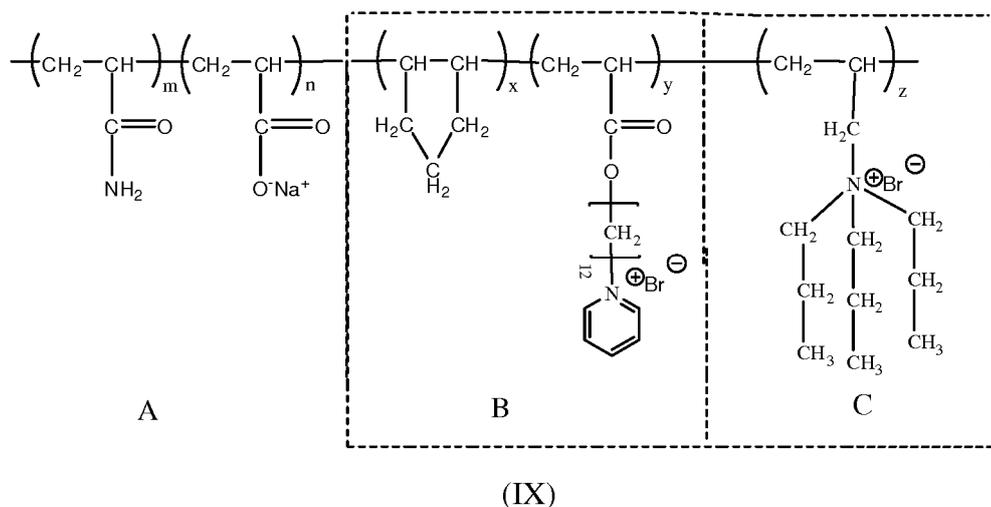
(VI)



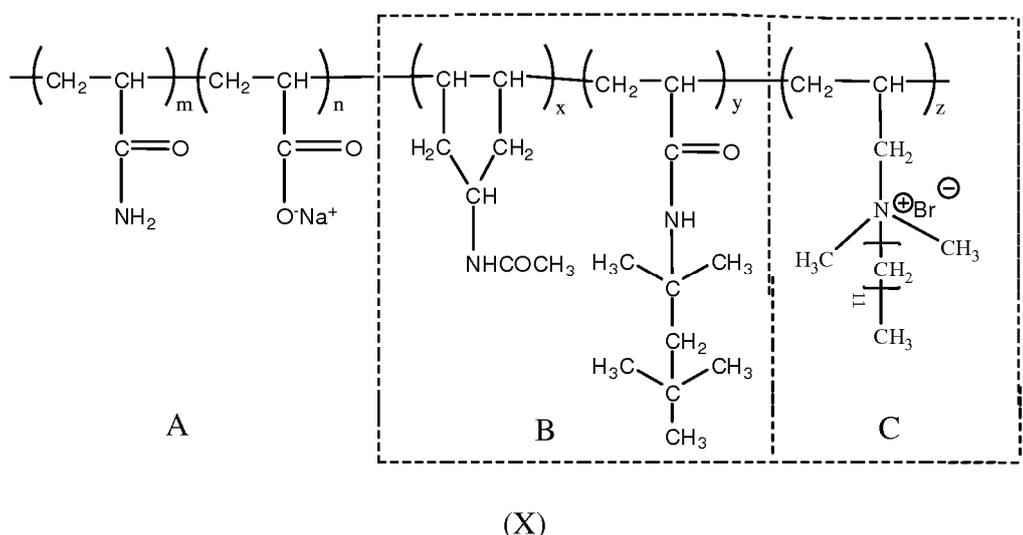
(VII)



(VIII)



o



- 5 El peso molecular de la macromolécula anfífila descrita anteriormente es de entre 1.000.000 y 20.000.000; preferentemente de entre 3.000.000 y 13.000.000.

La medición del peso molecular M se realiza del siguiente modo: se mide la viscosidad intrínseca $[\eta]$ mediante el viscosímetro de Ubbelohde de la forma conocida en la técnica y, a continuación, el valor obtenido de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ se usa en la siguiente ecuación, obteniéndose el peso molecular M deseado:

$$M = 802[\eta]^{1,25}$$

15 La macromolécula anfífila de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante la polimerización de la unidad estructural para el ajuste del peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga, la unidad estructural muy impedida estéricamente y la unidad estructural anfífila en presencia de un iniciador. El proceso de polimerización puede ser cualquier tipo conocido en la técnica, tal como la polimerización en suspensión, la polimerización en emulsión, la polimerización en solución, la polimerización por precipitación, etc.

20 Un método de preparación típico es el siguiente: se dispersan o se disuelven los monómeros anteriores en un sistema acuoso bajo agitación, la mezcla de monómeros se polimeriza con ayuda de un iniciador bajo atmósfera de nitrógeno para formar la macromolécula anfífila. Hasta la fecha, se pueden usar todas las tecnologías relevantes existentes para preparar macromoléculas anfífilas para preparar la macromolécula anfífila de la presente invención.

25 Todos los monómeros para preparar la macromolécula anfífila pueden estar disponibles en el mercado o pueden prepararse directamente basándose en la tecnología de la técnica anterior, y las síntesis de algunos monómeros se describen en detalle en ejemplos específicos.

Descripción de las figuras

La Figura 1 representa la relación de la viscosidad frente a la concentración de las macromoléculas anfífilas obtenidas de los Ejemplos 1-5 de la invención en solución salina que tiene un grado de mineralización de 3×10^4 mg/l a una temperatura de 85 °C.

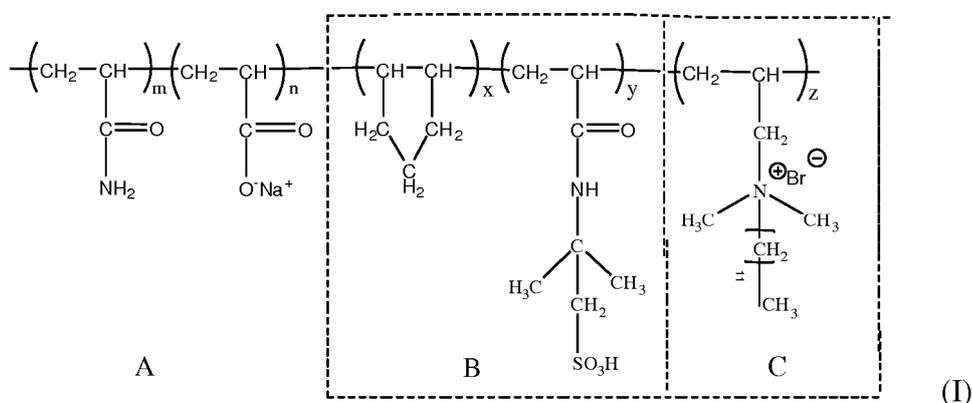
La Figura 2 representa la relación de la viscosidad frente a la temperatura de las macromoléculas anfífilas obtenidas de los Ejemplos 1-5 de la invención en solución salina que tiene un grado de mineralización de 3×10^4 mg/l a una concentración de 1.750 mg/l.

Descripción detallada de la invención

A continuación, se ilustra la presente invención en mayor profundidad combinando ejemplos específicos; sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (I):



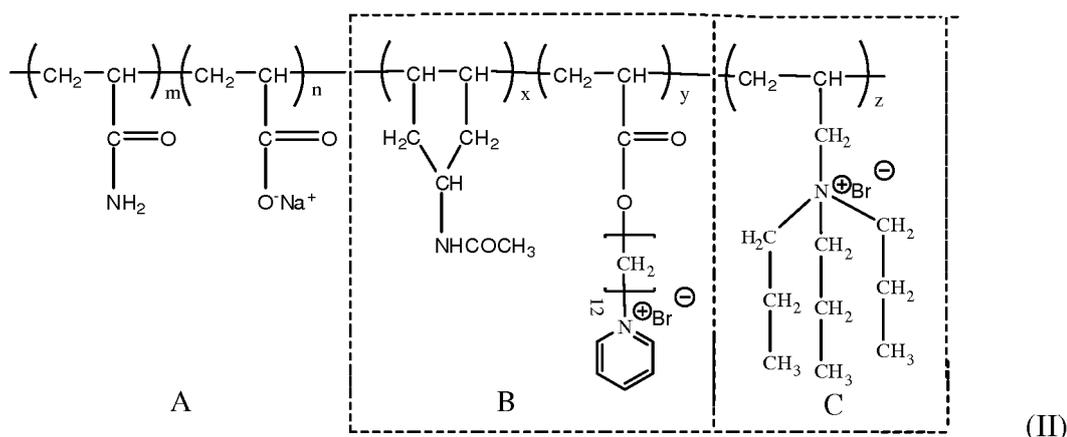
20

La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 75 %, 23 %, 0,15 %, 0,65 %, 1,2 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 9; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 28 °C; después de 5 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 1.160×10^4 .

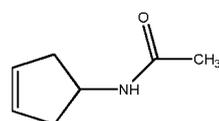
Ejemplo 2

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (II):

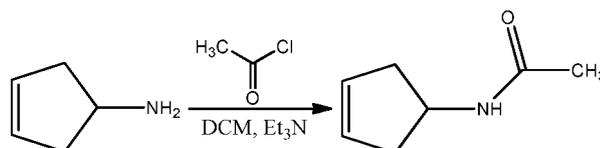


La vía de síntesis del monómero

5



fue la siguiente:

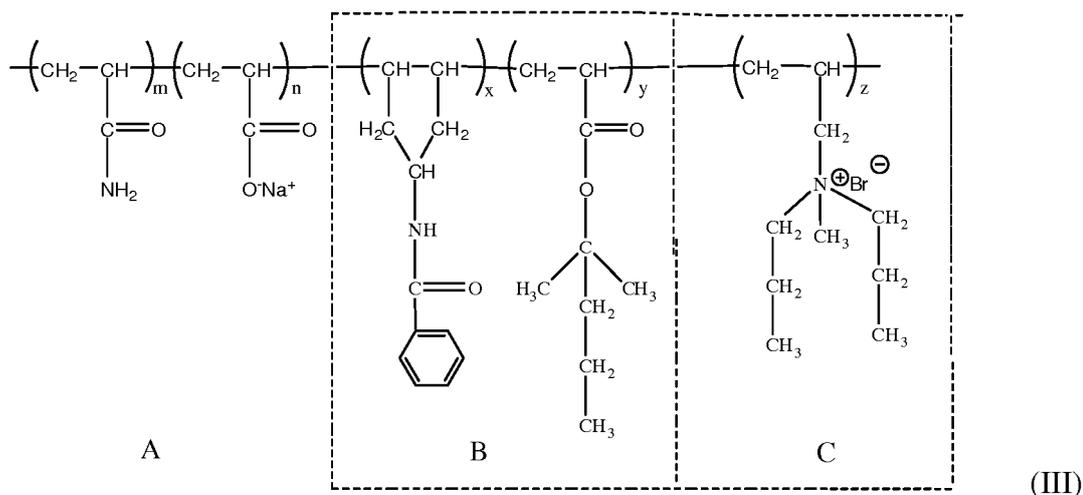


10 La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 75 %, 24 %, 0,15 %, 0,1 %, 0,75 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 8; luego se introdujo gas nitrógeno durante 40 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 25 °C; después de 5,5 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 730×10^4 .

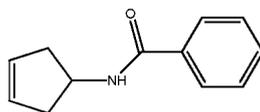
25 Ejemplo 3

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (III):



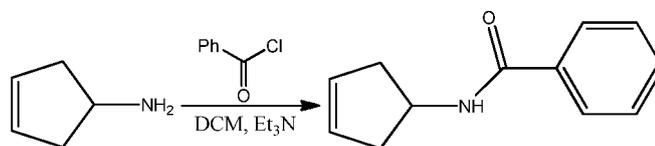
La vía de síntesis del monómero

5



fue la siguiente:

10



La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

15

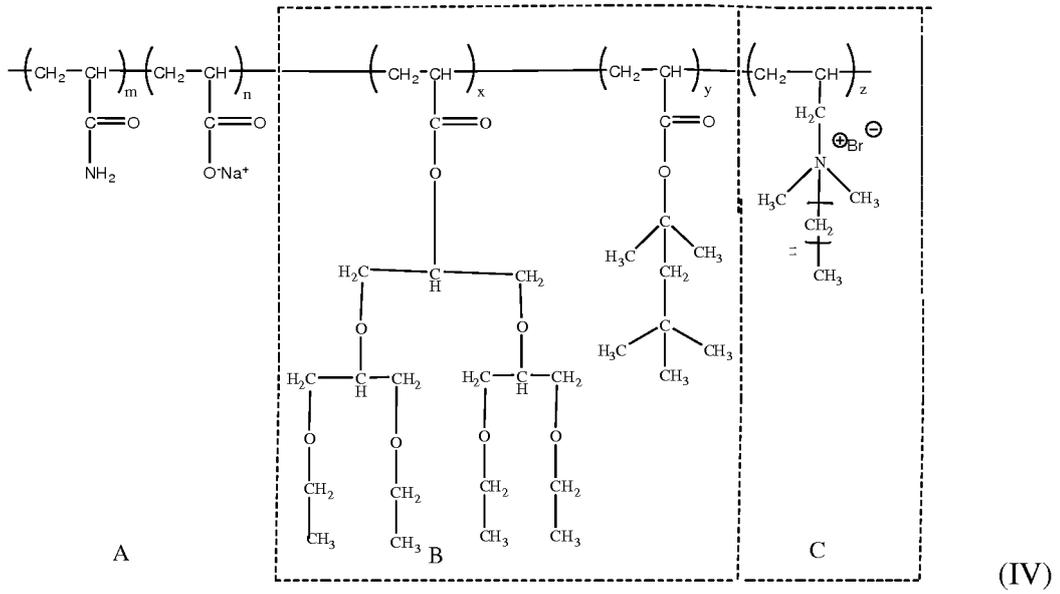
20

En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 77 %, 21 %, 0,25 %, 0,25 %, 1,5 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 9; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 23 °C; después de 5 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 720×10^4 .

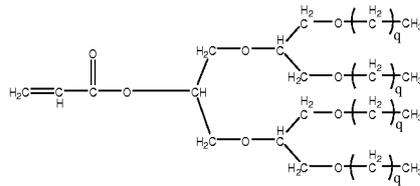
25

Ejemplo 4

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (IV):

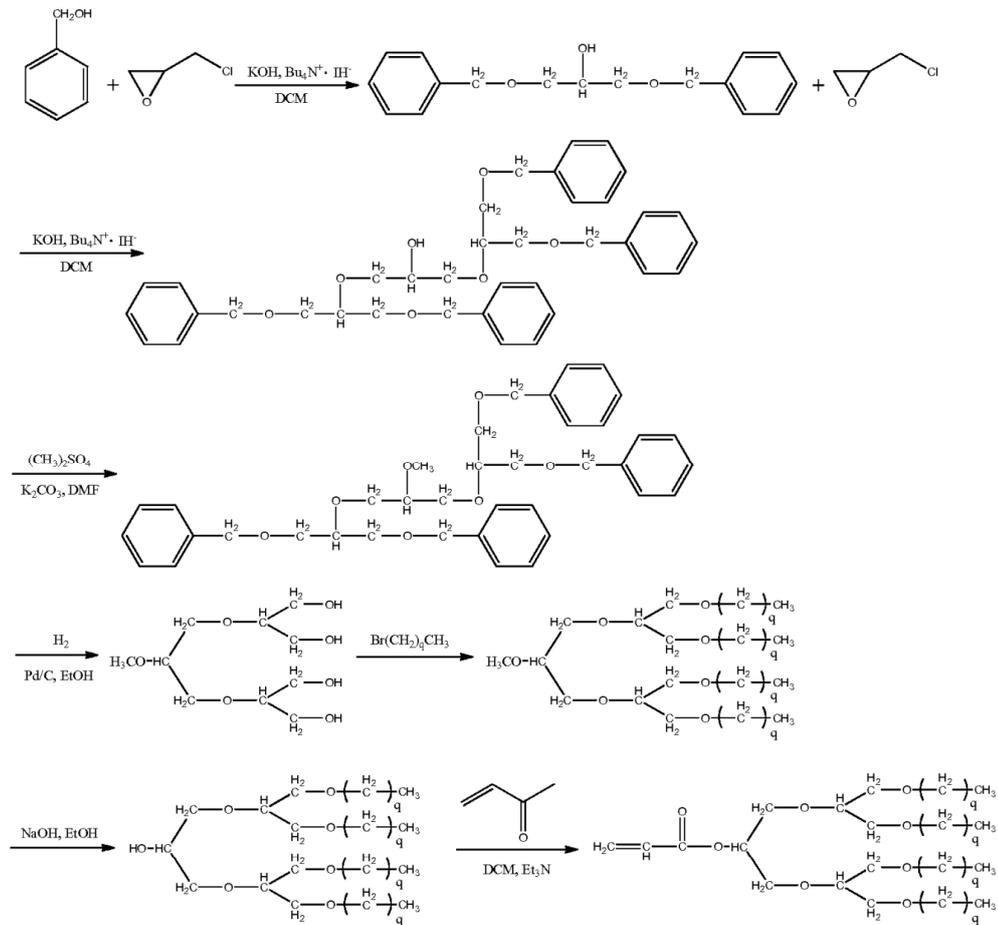


La vía de síntesis del monómero



5

fue la siguiente:

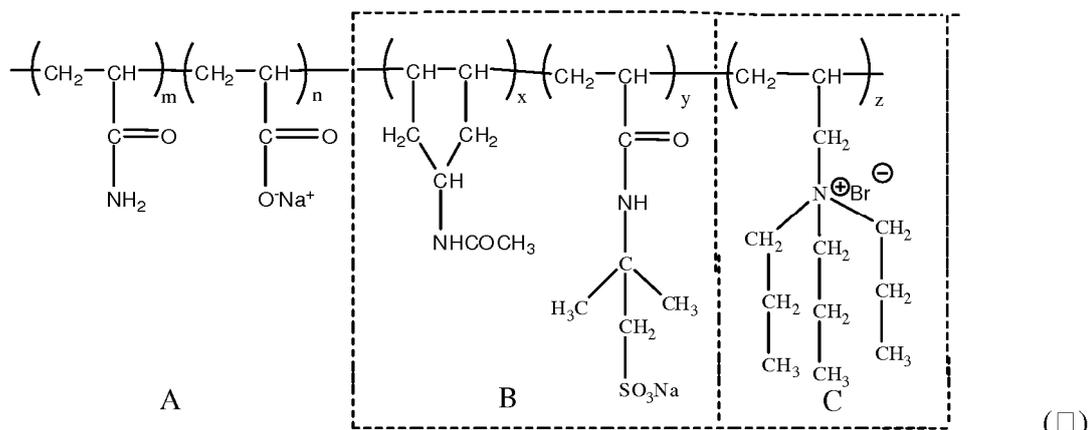


La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

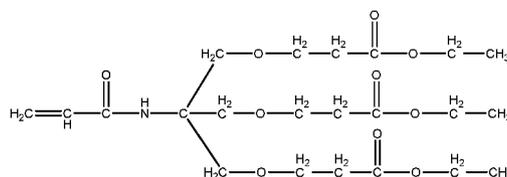
- 5 En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 75 %, 23 %, 0,05 %, 0,15 %, 1,8 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se
- 10 añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 9; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 28 °C; después de 5 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 460×10^4 .
- 15

Ejemplo 5

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (V):

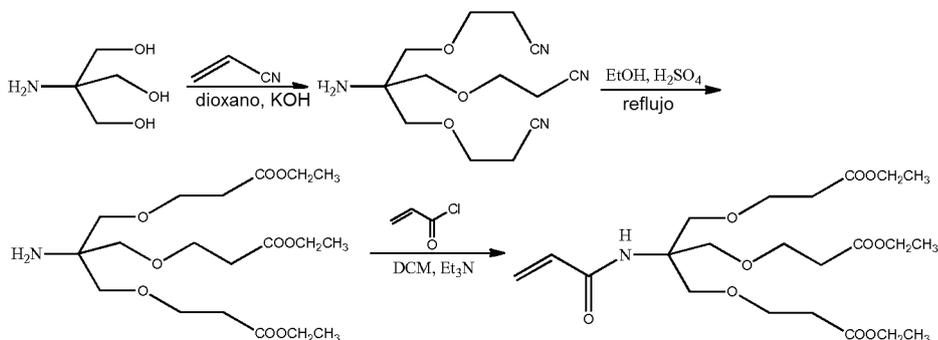


La vía de síntesis del monómero



5

fue la siguiente:



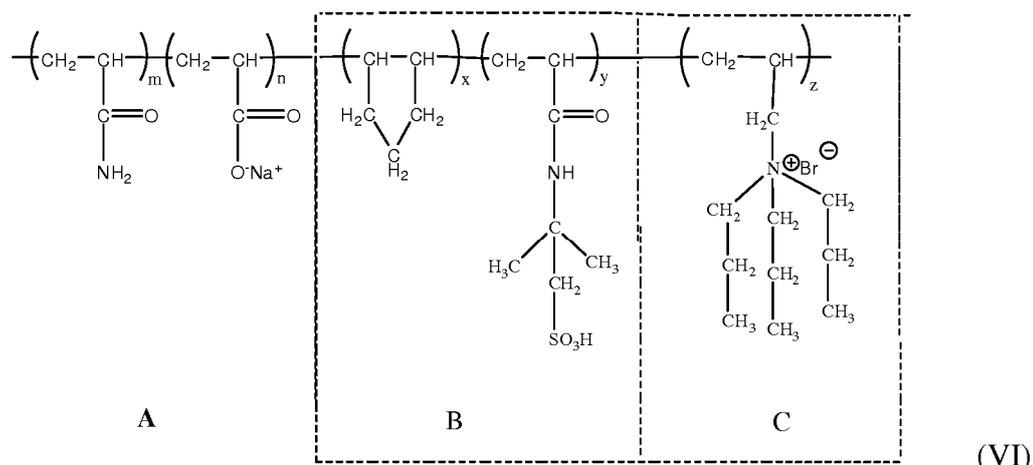
10

La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 78 %, 20 %, 0,2 %, 1 %, 0,8 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 10; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 25 °C; después de 6 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 580×10^4 .

25 Ejemplo 6

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (VI):

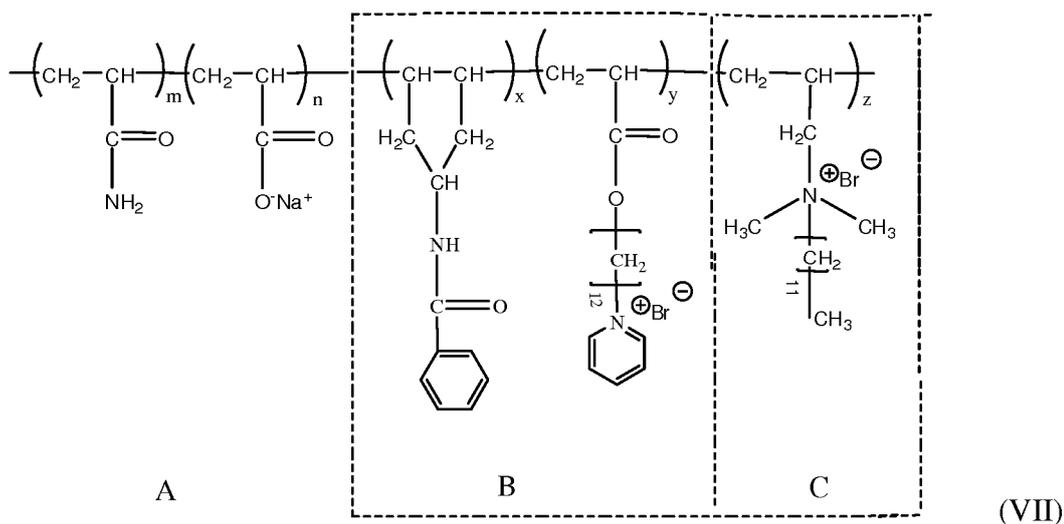


La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

- 5 En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 73 %, 24 %, 0,5 %, 1 %, 1,5 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 8; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 55 °C; después de 3 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 770×10^4 .
- 10
- 15

Ejemplo 7

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (VII):



- 20 La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:
- 25 En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 77 %, 22 %, 0,25 %, 0,25 %, 0,5 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 9; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en

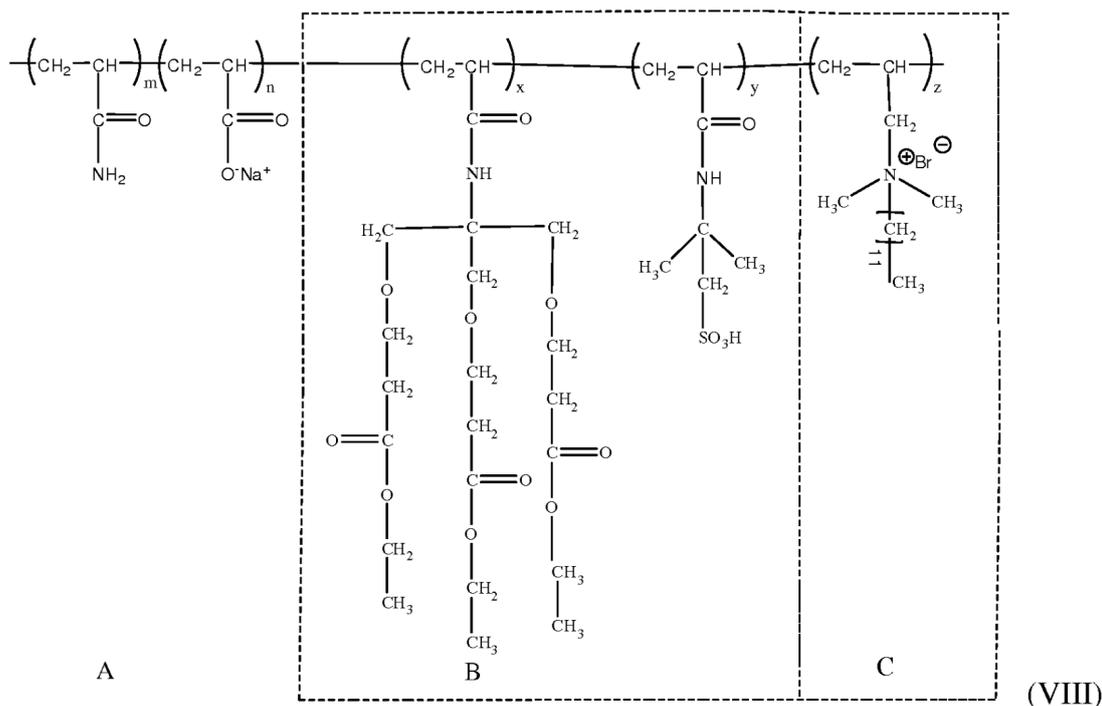
la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 55 °C; después de 2 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 920×10^4 .

5

Ejemplo 8

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (VIII):

10



La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

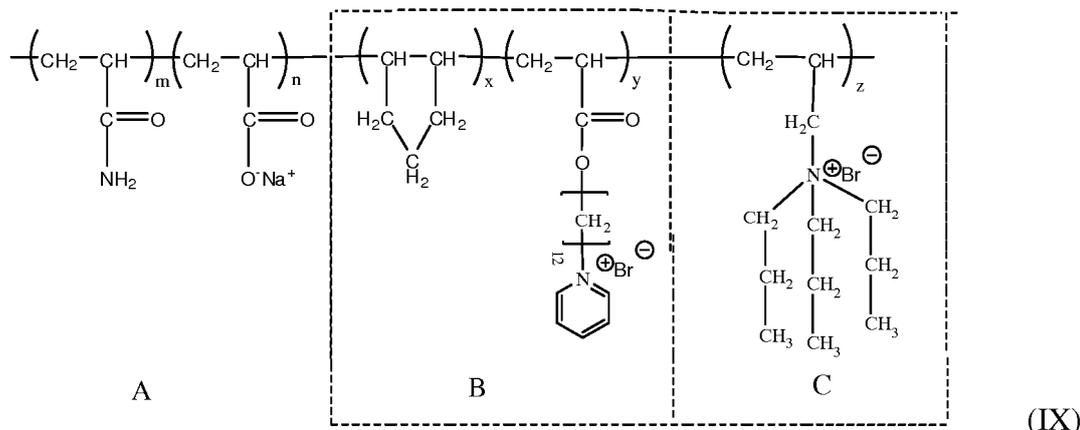
15

En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 72,85 %, 25 %, 0,15 %, 1 %, 1 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 10; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 55 °C; después de 3 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 430×10^4 .

25

Ejemplo 9

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (IX):

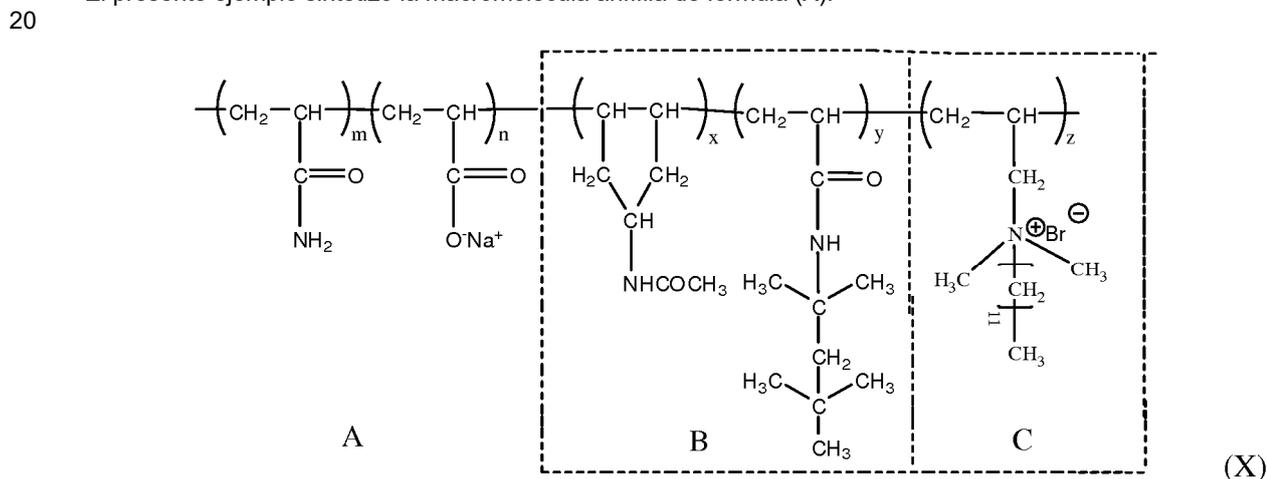


La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

5 En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 75 %, 23 %, 0,25 %, 0,25 %, 1,5 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se
10 añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 8; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 50 °C; después de 2,5 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto
15 obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 690×10^4 .

Ejemplo 10

El presente ejemplo sintetizó la macromolécula anfífila de fórmula (X):



La síntesis de la macromolécula anfífila del presente ejemplo fue la siguiente:

25 En primer lugar, se cargó agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, en un reactor, y luego se introdujeron también en el reactor diversos monómeros que representaban en su totalidad 1/4 del peso total del sistema de reacción, y los porcentajes molares m, n, x, y, z para cada unidad de repetición fueron del 75 %, 23 %, 0,25 %, 0,25 %, 1,5 % por orden. Se agitó la mezcla hasta la disolución completa, y después se
30 añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción para que tuviera un valor de pH de aproximadamente 8; luego se introdujo gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en la misma. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de gas nitrógeno, y se continuó con el gas nitrógeno durante 10 minutos más; después se selló el reactor. La reacción se realizó a una temperatura de 50 °C; después de 4 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Tras el secado del producto

obtenido, se obtuvo macromolécula anfífila en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfífila fue de 830×10^4 .

Ejemplos de medición

5

Ejemplo de medición 1

10

Se usó solución salina con un grado de mineralización de 3×10^4 mg/l para preparar soluciones de macromoléculas anfífilas con diferentes concentraciones, y se determinó la relación entre la concentración, la temperatura y la viscosidad de la solución. Los resultados se muestran en la Figura 1 y la Figura 2.

15

Las figuras mostraron que las soluciones de macromoléculas anfífilas de los Ejemplos 1-5 siguen teniendo una capacidad de viscosificación favorable en las condiciones de alta temperatura y alto grado de mineralización. La unidad muy impedida estéricamente de la macromolécula anfilila redujo el grado de libertad rotacional en la cadena principal y aumentó la rigidez de la cadena de la macromolécula, lo que hizo que la cadena de la macromolécula fuera difícil de enrollarse y tendiera a estirarse, aumentando así el radio hidrodinámico de la macromolécula; mientras que la unidad estructural anfífila se asoció entre sí para formar el microdominio por interacción intramolecular o intermolecular, aumentando así notablemente la capacidad de viscosificación de la solución en las condiciones de alta temperatura y alta salinidad.

20

Ejemplo de medición 2

25

Método de ensayo: Bajo una temperatura de ensayo de 25 °C, se añadieron 25 ml de muestras de petróleo crudo de deshidratación eléctrica de tres tipos de yacimientos petrolíferos a un tubo de ensayo de 50 ml con un tapón, a continuación, se añadieron 25 ml de soluciones acuosas de macromolécula anfífila con diferentes concentraciones formuladas con agua destilada. Se cerró bien el tapón del tubo de ensayo, después se sacudió el tubo de ensayo manualmente o usando una caja oscilante de 80 a 100 veces en dirección horizontal, debiendo ser la amplitud de la sacudida superior a 20 cm. Tras un mezclado suficiente, se soltó el tapón del tubo de ensayo. Se calculó la velocidad de reducción de la viscosidad para el petróleo crudo de acuerdo con la siguiente ecuación:

30

$$\text{Velocidad de reducción de la viscosidad (\%)} = \frac{\text{Viscosidad de la muestra de petróleo crudo} - \text{viscosidad tras el mezclado}}{\text{Viscosidad de la muestra de petróleo crudo}} \times 100$$

Tabla 1. Resultados experimentales de la reducción de la viscosidad del petróleo crudo de la macromolécula anfífila obtenida del Ejemplo 6 al Ejemplo 10 (proporción de petróleo-agua: 1:1, 25 °C)

Proporción en volumen de petróleo-agua (1:1)	Muestra de petróleo 1	Velocidad de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 2	Velocidad de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 2	Velocidad de reducción de la viscosidad (%)	
Temperatura del ensayo (25 °C)							
Viscosidad inicial	1.650	--	5.100	--	16.000	--	
(mPa*s)							
Ejemplo 6	400 mg/l	730	55,76	1.750	65,69	7.100	55,63
	600 mg/l	470	71,52	1.250	75,49	3.250	79,69
	800 mg/l	330	80,00	950	81,37	1.850	88,44
	1.000 mg/l	295	82,12	820	83,92	1.500	90,63
	1.200 mg/l	270	83,64	675	86,76	1.225	92,34
Ejemplo 7	400 mg/l	780	52,73	1.800	64,71	7.700	51,88
	600 mg/l	590	64,24	1.350	73,53	4.200	73,75
	800 mg/l	460	72,12	1.100	78,43	2.850	82,19
	1.000 mg/l	340	79,39	880	82,75	1.900	88,13
	1.200 mg/l	300	81,82	790	84,51	1.500	90,63

Proporción en volumen de petróleo-agua (1:1)		Muestra de petróleo 1	Velocidad de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 2	Velocidad de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 2	Velocidad de reducción de la viscosidad (%)
Temperatura del ensayo (25 °C)							
Ejemplo 8	400 mg/l	820	50,30	1.475	71,08	5.650	64,69
	600 mg/l	590	64,24	1.200	76,47	3.950	75,31
	800 mg/l	450	72,73	850	83,33	2.600	83,75
	1.000 mg/l	375	77,27	670	86,86	1.450	90,94
	1.200 mg/l	330	80,00	620	87,84	1.290	91,94
Ejemplo 9	400 mg/l	780	52,73	1.450	71,57	5.800	63,75
	600 mg/l	450	72,73	1.150	77,45	4.100	74,38
	800 mg/l	360	78,18	850	83,33	2.500	84,38
	1.000 mg/l	280	83,03	680	86,67	1.570	90,19
	1.200 mg/l	260	84,24	620	87,84	1.390	91,31
Ejemplo 10	400 mg/l	710	56,97	1.450	71,57	5.270	67,06
	600 mg/l	500	69,70	1.050	79,41	3.100	80,63
	800 mg/l	410	75,15	830	83,73	1.890	88,19
	1.000 mg/l	320	80,61	675	86,76	1.200	92,50
	1.200 mg/l	270	83,64	650	87,25	950	94,06

La Tabla 1 mostró que las macromoléculas anfífilas de los Ejemplos 6-10 tenían buenos efectos para la reducción de la viscosidad en cuanto a las tres muestras de petróleo. Con el aumento de la concentración de la solución de macromolécula anfífila, aumentó la velocidad de reducción de la viscosidad. Además, cuando la concentración de la solución de macromolécula anfífila era la misma, la velocidad de reducción de la viscosidad aumentó al aumentar la viscosidad de la muestra de petróleo. Se cree que la macromolécula anfífila podría reducir notablemente la viscosidad del petróleo crudo a través de un efecto sinérgico entre la unidad estructural muy impedida estéricamente y la unidad estructural anfífila, que podría emulsionar y dispersar de manera eficaz el petróleo crudo.

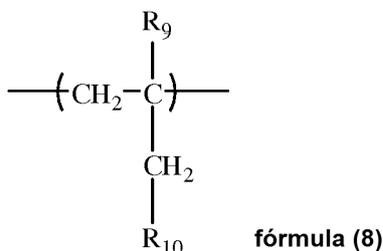
Aplicación industrial

La macromolécula anfífila de la presente invención se puede usar en la perforación de yacimientos petrolíferos, en la cementación de pozos, en la fracturación, en la captación y en el transporte del petróleo crudo, en el tratamiento de aguas residuales, en el tratamiento de lodos residuales, y en la fabricación de papel, y se puede usar como agente para intensificar la producción de petróleo y un agente de desplazamiento del petróleo intensificado, un reductor de la viscosidad del aceite pesado, un fluido de fracturación, un estabilizador de arcillas, un agente para el tratamiento de aguas residuales, un coadyuvante de retención y un coadyuvante de drenaje, así como un agente de refuerzo para la fabricación de papel.

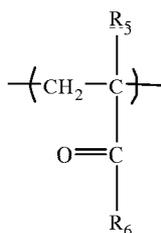
La macromolécula anfífila de la presente invención es especialmente adecuada para la explotación del petróleo crudo, por ejemplo, puede usarse como un polímero de desplazamiento de petróleo intensificado y un reductor de la viscosidad para el aceite pesado. Cuando se usa como un agente de desplazamiento de petróleo, tiene un notable efecto de viscosificación incluso en condiciones de alta temperatura y alta salinidad, y puede, por tanto, mejorar la recuperación del petróleo crudo. Cuando se usa como reductor de la viscosidad para el aceite pesado, puede reducir notablemente la viscosidad del aceite pesado y disminuir su resistencia al flujo del mismo en la formación y perforación de los pozos mediante la emulsión y dispersión eficaz del aceite pesado.

REIVINDICACIONES

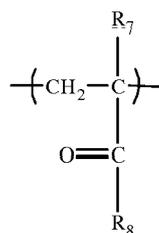
1. Una macromolécula anfífila que tiene, como unidades de repetición, una unidad estructural A para el ajuste del peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga; una unidad estructural B muy impedida estéricamente; y una unidad estructural C anfífila, en la que la unidad estructural C anfífila tiene una estructura de fórmula (8):



10 en la fórmula (8), R₉ es H o un grupo metilo; R₁₀ es -N⁺(CH₃)₂(CH₂)_ξCH₃X⁻, -N⁺((CH₂)_δCH₃)₃X⁻ o -N⁺(CH₃)((CH₂)_τCH₃)₂X⁻; ξ es un número entero de 3 a 21; σ es un número entero de 2 a 9; τ es un número entero de 3 a 15; X⁻ es Cl⁻ o Br⁻, caracterizada por que la unidad estructural B muy impedida estéricamente contiene una estructura G, siendo la estructura G una estructura de hidrocarburo cíclico formada sobre la base de dos átomos de carbono adyacentes en la cadena principal, o seleccionándose de una estructura de fórmula (3), y la unidad estructural B muy impedida estéricamente contiene 15 opcionalmente una estructura de fórmula (4):

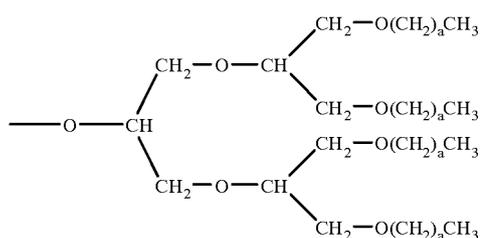


fórmula (3) y

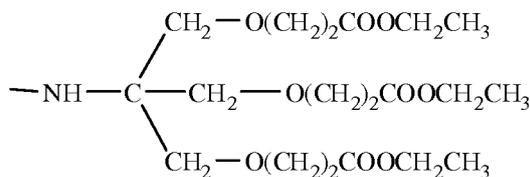


fórmula (4)

20 en la que, en la fórmula (3), R₅ es H o un grupo metilo; R₆ es un radical seleccionado de las estructuras de fórmula (5) y de fórmula (6).

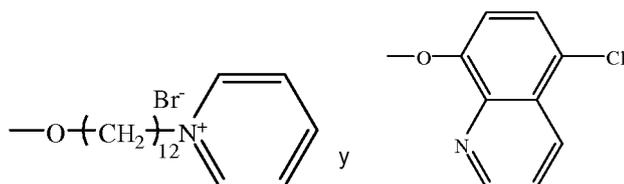


fórmula (5)



fórmula (6)

25 en la fórmula (5), a es un número entero de 1 a 11; en la fórmula (4), R₇ es H o un grupo metilo; R₈ se selecciona del grupo que consiste en -NHPhOH, -OCH₂Ph, -OPhOH, -OPhCOOH y sus sales, -NHC(CH₃)₂CH₂SO₃H y sus sales, -OC(CH₃)₂(CH₂)_bCH₃, -NHC(CH₃)₂(CH₂)_cCH₃, -OC(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂(CH₂)_dCH₃, -NHC(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂(CH₂)_eCH₃, -O(CH₂)_nN⁺(CH₃)₂CH₂PhX⁻, 30



en la que b y c son números enteros de 0 a 21 respectivamente; d y e son números enteros de 0 a 17 respectivamente; f es un número entero de 2 a 8; y X⁻ es Cl⁻ o Br⁻.

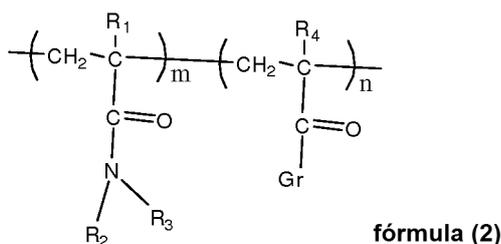
5 2. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que la unidad estructural A para ajustar el peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga comprende una unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ y/o una unidad de monómero (met)acrílico A₂.

10 3. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 2, caracterizada por que, basándose en el 100 % molar del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila, el porcentaje molar de la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ es del 70 al 99 % molar, y el porcentaje molar de la unidad de monómero (met)acrílico A₂ es del 1 al 30 % molar.

15 4. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que, basándose en el 100 % molar del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila, el porcentaje molar de la estructura G es del 0,02 al 2 % molar, y el porcentaje molar de la estructura de fórmula (4) es del 0,05 al 5 % molar.

20 5. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que, basándose en el 100 % molar del total de unidades de repetición de la macromolécula anfífila, el porcentaje molar de la estructura de fórmula (8) es del 0,05 al 10 % molar.

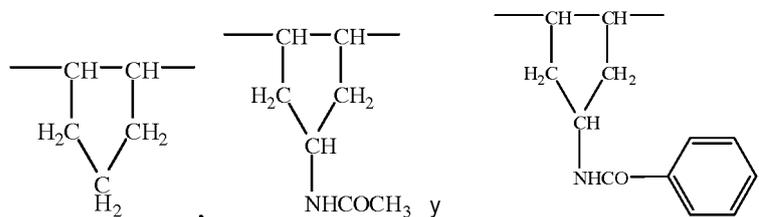
6. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que la unidad estructural A para ajustar el peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga tiene una estructura de fórmula (2):



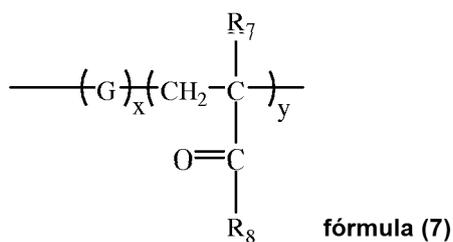
25 en la que, en la fórmula (2), R₁ es H o un grupo metilo; R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y un grupo alquilo C₁-C₃; R₄ se selecciona del grupo que consiste en H o un grupo metilo; Gr, es -OH o -O⁻Na⁺; m y n representan los porcentajes molares de las unidades estructurales de toda la macromolécula anfífila; y m es del 70 al 99 % molar; n es del 1 al 30 % molar.

30

35 7. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que la estructura de hidrocarburo cíclico formada sobre la base de los dos átomos de carbono adyacentes de la cadena principal se selecciona del grupo que consiste en:

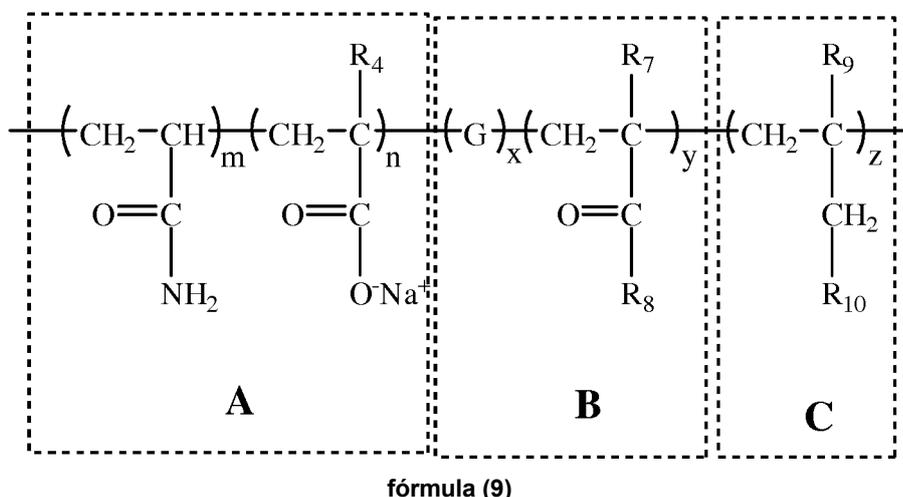


40 8. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que la unidad estructural B muy impedida estéricamente tiene una estructura de fórmula (7):



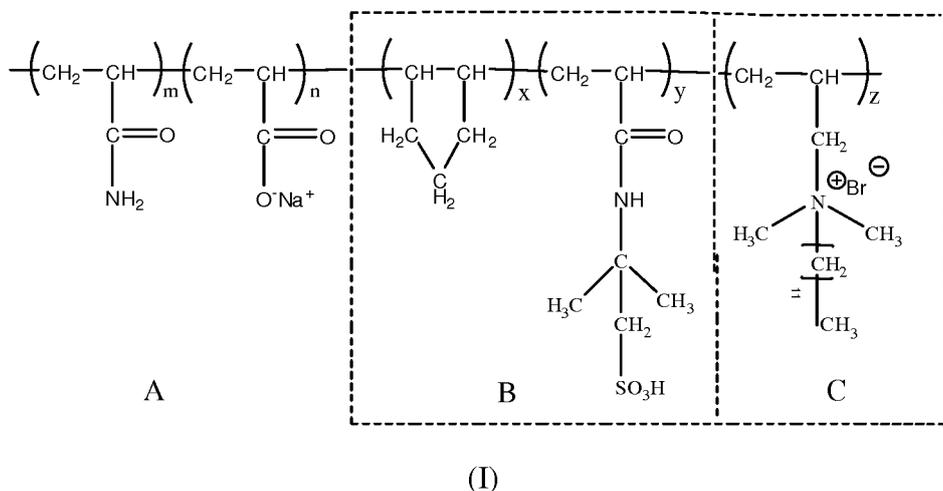
5 en la que, en la fórmula (7), la definición de G es como se ha descrito en la reivindicación 1; las definiciones de R₇ y R₈ son como se han descrito en la fórmula (4); x e y representan respectivamente los porcentajes molares de las unidades estructurales de toda la macromolécula anfífila; y x es del 0,02 al 2 % molar, e y es del 0,05 al 5 % molar.

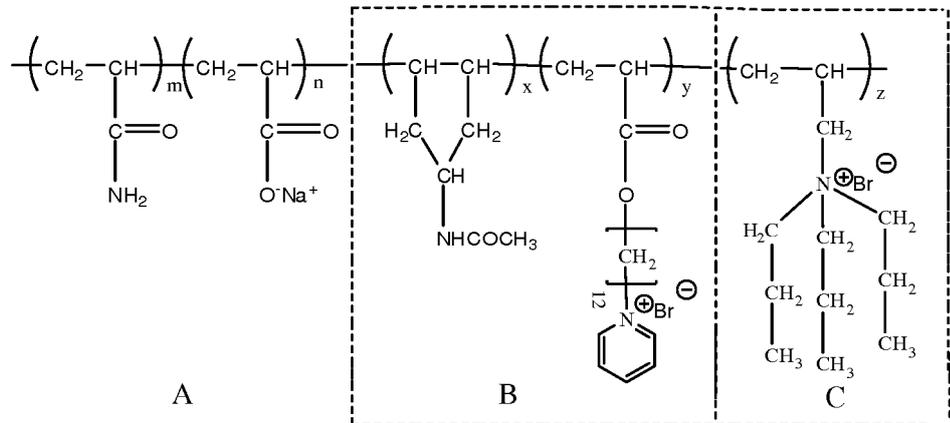
9. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, caracterizada por que la macromolécula anfífila tiene una estructura de fórmula (9):



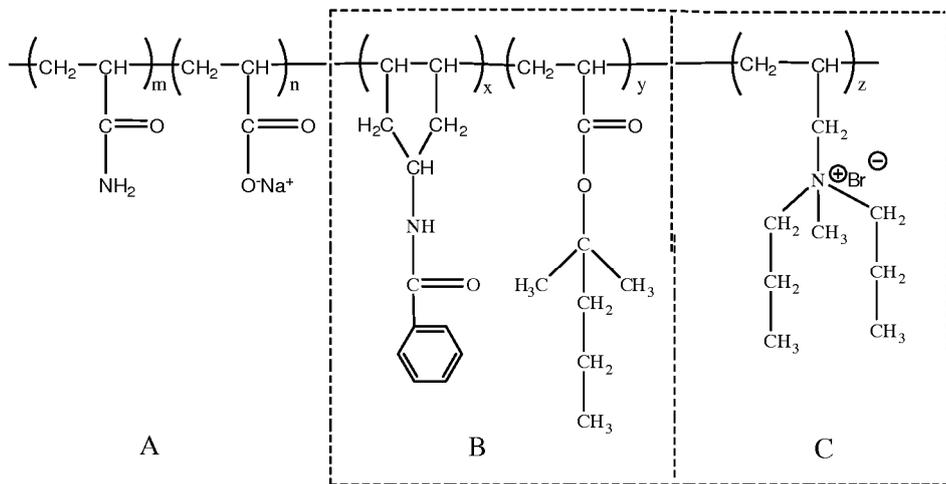
10 en la fórmula (9), las definiciones de R₄, m y n son como se han descrito en la fórmula (2); las definiciones de R₇, R₈, G, x, e y son como se han descrito en la fórmula (7); las definiciones de R₉ y R₁₀ son como se han descrito en la fórmula (8); z representa el porcentaje molar de esta unidad estructural en el total de las unidades de repetición de la macromolécula anfífila, y z es del 0,05 al 10 % molar.

10. La macromolécula anfífila según lo reivindicado en la reivindicación 1, que es un compuesto de fórmula (I)-(X):

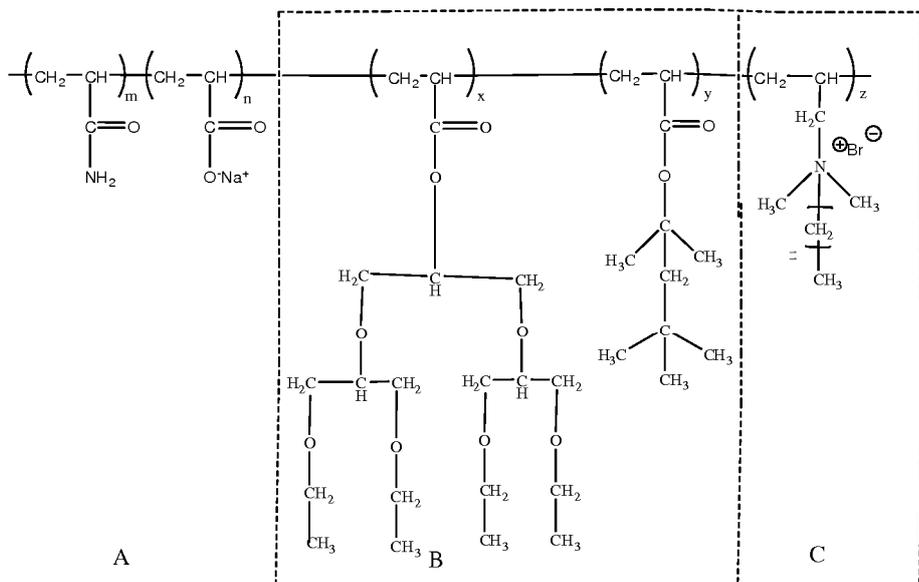




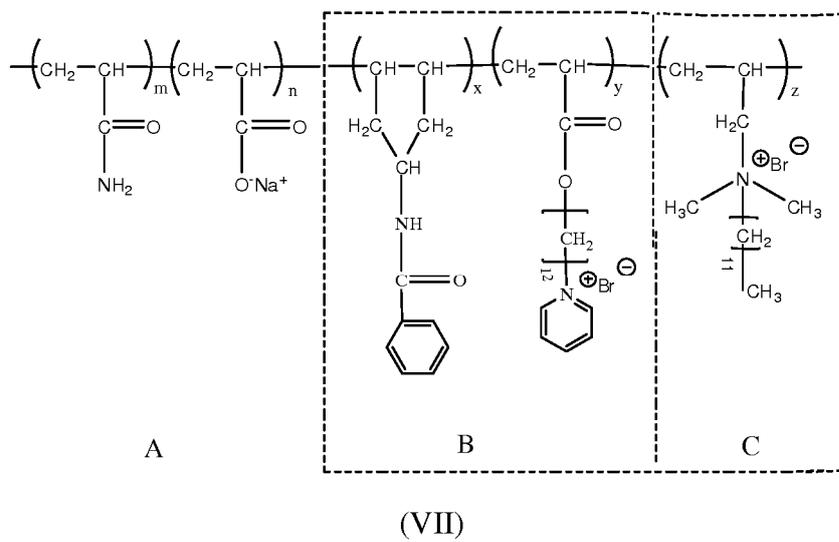
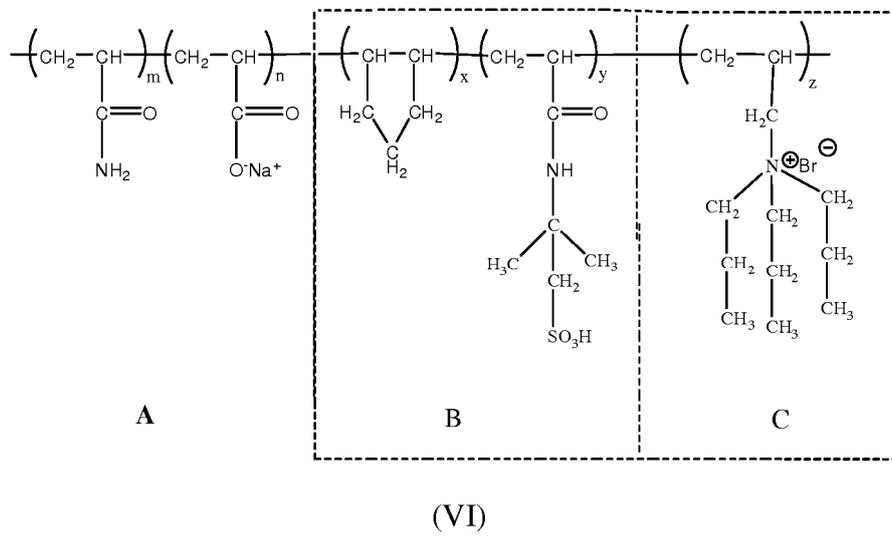
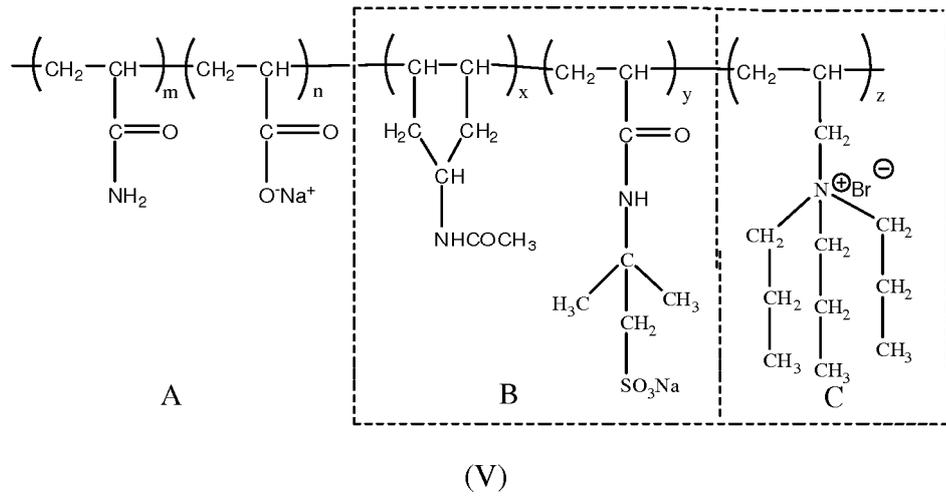
(II)

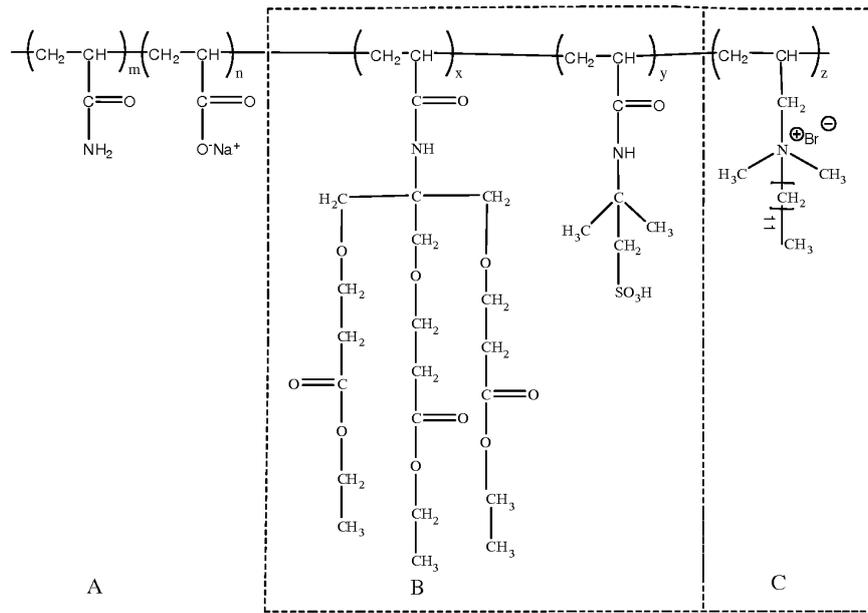


(III)

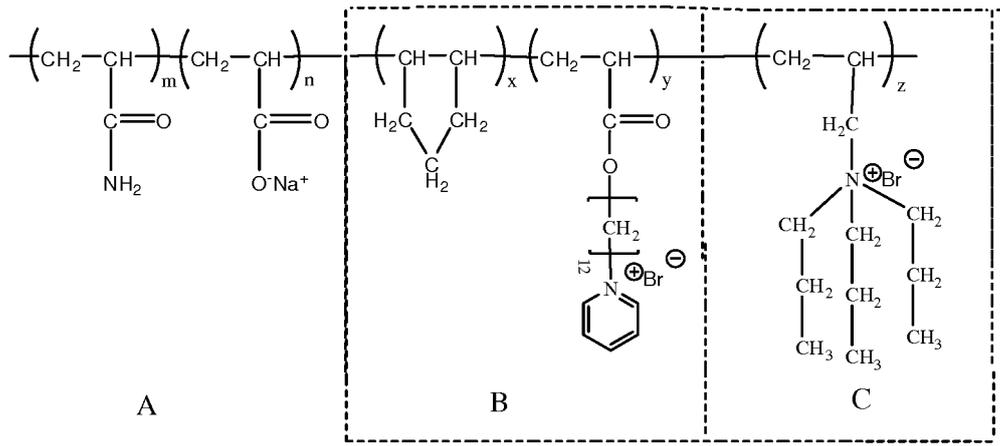


(IV)

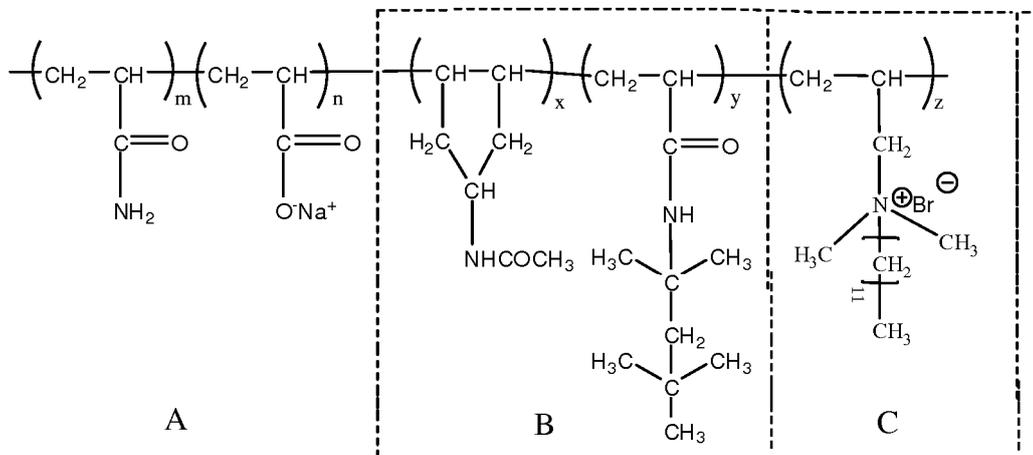




(VIII)



(IX)



(X)

11. La macromolécula anfifila según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que tiene un peso molecular de entre 1 000 000 y 20 000 000.

5 12. Uso de la macromolécula anfifila según lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en la perforación de yacimientos petrolíferos, en la cementación de pozos, en la fracturación, en la captación y en el transporte del petróleo crudo, en el tratamiento de aguas residuales, en el tratamiento de lodos residuales, y en la fabricación de papel, como un agente para intensificar la producción de petróleo y un agente de desplazamiento del petróleo intensificado, un reductor de la viscosidad del aceite pesado, un fluido de fracturación, un estabilizador de arcillas, un agente para el tratamiento de aguas residuales, un coadyuvante de retención y un coadyuvante de drenaje, así como un agente de refuerzo para la fabricación de papel.

10

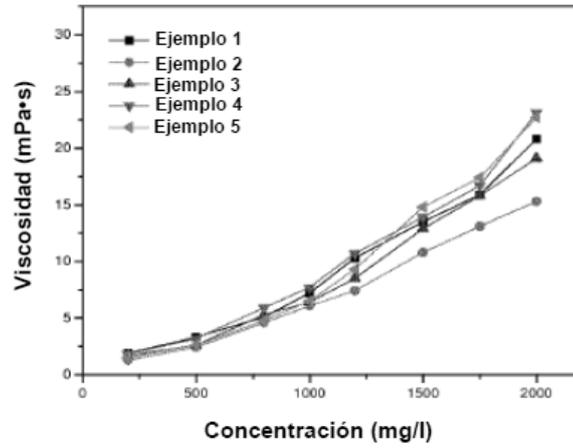


Figura 1: Relación entre la viscosidad y la concentración

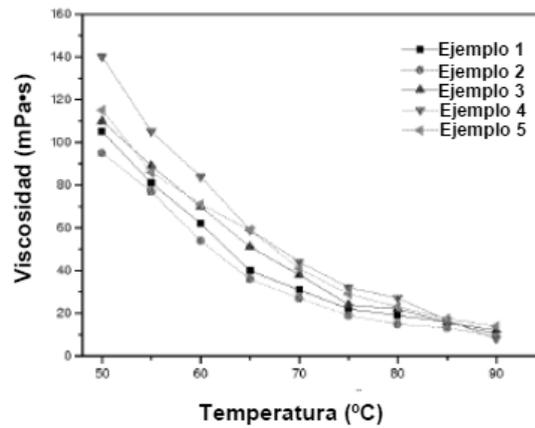


Figura 2: Relación entre la viscosidad y la temperatura