

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 320**

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/CN2011/001577**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13013355**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11870106 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2738191**

54 Título: **Macromolécula anfifílica y sus usos**

30 Prioridad:

26.07.2011 CN 201110210343

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;
YANG, HUI;
WANG, YILIN y
YAN, HAIKE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 641 320 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 anfifílica y sus usos

5 Campo técnico

Esta invención se refiere a una macromolécula anfifílica y a sus usos, y esta macromolécula anfifílica es aplicable a la perforación de campos petrolíferos, cementación de pozos, fracturación, recolección y transporte de petróleo crudo, tratamiento de aguas residuales, tratamiento de lodos y fabricación de papel y se puede usar como agente intensificador de petróleo y agente desplazador de petróleo, reductor de la viscosidad de petróleo pesado, fluido de fracturación, estabilizador de arcilla, agente de tratamiento de aguas residuales, adyuvante de retención y adyuvante de drenaje y agente de refuerzo para la fabricación de papel.

15 Antecedentes de la invención

El proceso químico es una tecnología importante de recuperación de petróleo mejorada para la producción de petróleo intensificado, y la inundación química es una de las medidas más eficaces y potenciales, que está especialmente representada por las inundaciones de polímero. Sin embargo, surgen algunos problemas en el sistema de polímero para la inundación convencional con la aplicación profunda de la tecnología de inundación de polímero. Bajo condiciones de depósito de alta temperatura y alta salinidad, la capacidad de viscosidad y estabilidad térmica del polímero de poliacrilamida parcialmente hidrolizado ampliamente utilizado se reduce rápidamente; al mismo tiempo, el polímero de poliacrilamida no tiene la reactividad superficial/interfacial per se, y no podría iniciar la película de petróleo de manera eficaz, de modo que su capacidad para extraer el petróleo restante está limitada. El sistema compuesto de componentes binarios a base de polímero (polímero/tensioactivo) y el sistema de tres componentes (polímero/tensioactivo/álcali) pueden mejorar la estabilidad de la emulsión del fluido producido de petróleo crudo, dando lugar a una mayor dificultad en la separación de petróleo/agua y el tratamiento de aguas residuales, así como el debilitamiento del efecto sinérgico entre los componentes del sistema en condiciones de depósito, y también puede dañar el depósito. La aplicación del sistema compuesto por tanto está restringida.

30 La recuperación de petróleo pesado es una dificultad común en todo el mundo, principalmente porque el petróleo pesado tiene una alta viscosidad, un alto contenido de goma de asfalto o contenido de cera, y por lo tanto, no es fácil que el petróleo pesado fluya en la formación, el pozo y el oleoducto. Además, dado que la relación de movilidad entre el petróleo y el agua es grande, puede causar muchos problemas fácilmente, tales como el rápido avance del agua, el alto contenido de agua del fluido producido y la fácil formación de la producción de arena. El proceso para la recuperación de petróleo pesado se puede dividir principalmente en la recuperación de la inundación líquida (por ejemplo, inundación de agua caliente, resollado y resoplado de vapor, inundación de vapor, etc.) y la recuperación de la mejora del rendimiento (por ejemplo, pozo horizontal, composición bien ramificada, calefacción eléctrica, etc.).

40 El reductor de la viscosidad química puede dispersar y emulsionar eficazmente el petróleo pesado, reducir notablemente la viscosidad del petróleo pesado y disminuir la resistencia al flujo del petróleo pesado en la formación y el pozo, lo cual es significativamente importante para reducir el consumo de energía en el proceso de recuperación, contaminación y mejora de la recuperación de petróleo pesado.

45 El documento CN101781386A se refiere a un método para preparar un agente desplazador de petróleo de macromolécula anfifílica, que comprende como unidades estructurales, acrilamida, un monómero con alto impedimento estérico y un monómero anfifílico con alta actividad superficial. El documento CN101492515A describe un copolímero de injerto modificado con acrilamida y un método de preparación y su uso. El copolímero de injerto modificado con acrilamida comprende acrilamida, monómero aniónico y/o monómero catiónico, macromonómero y monómero iónico liofóbico como componentes estructurales.

50 Breve descripción de la invención

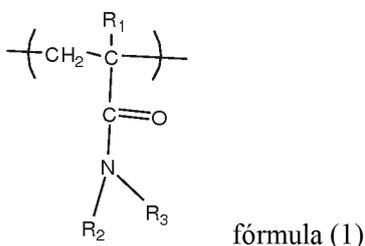
En el contexto siguiente de esta invención, a menos que se defina lo contrario, el mismo grupo variable y la fórmula molecular y estructural tienen las mismas definiciones.

55 La presente invención se refiere a una macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 1, esta macromolécula anfifílica que tiene unidades de repetición como se describe a continuación: una unidad estructural A para ajustar el peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga, una unidad estructural B muy impedida estéricamente y una unidad estructural anfifílica C.

60 En una realización, 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. Preferentemente, la unidad estructural A incluye simultáneamente la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ y/o la unidad de monómero (met)acrílico A₂. En la técnica, el peso molecular de la macromolécula anfifílica se puede seleccionar según sea necesario, preferentemente, este peso molecular se puede seleccionar entre 1.000.000-20.000.000.

65

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



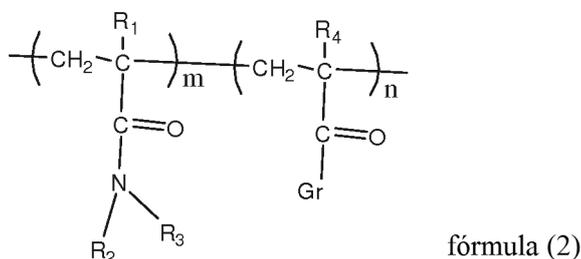
- 5 En la fórmula (1), R₁ es H o un grupo metilo; R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y un grupo alquilo C₁-C₃; R₂ y R₃ son preferentemente H.

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

- 10 Preferentemente, con respecto al 100 % molar de las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa, el porcentaje molar de la unidad monomérica de (met)acrilamida A₁ es del 70-99 % molar; preferentemente del 70-90 % molar, más preferentemente del 73-78 % molar.

- 15 Preferentemente, el porcentaje molar de la unidad de monómero de ácido (met)acrílico A₂ en la unidad de repetición de polímero anfifílico completo es del 1-30 % molar; preferentemente del 1-25 % molar, y más preferentemente del 20-25 % molar.

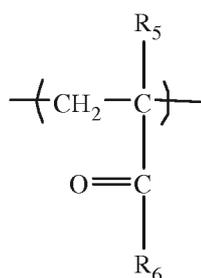
- 20 En otra realización, la unidad estructural A para la regulación del peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga tiene una estructura de fórmula (2):



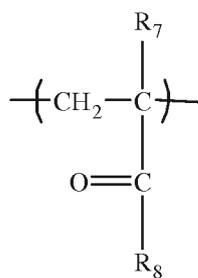
- 25 en la que R₁ es H o un grupo metilo; R₂ y R₃ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y un grupo alquilo C₁-C₃; R₂ y R₃ son preferentemente H; R₄ se selecciona entre H o un grupo metilo; Gr es -OH o -O-Na⁺; m y n representan los porcentajes molares de las unidades estructurales en la unidad de repetición de macromolécula anfifílica completa, y m es del 70-99 % molar, preferentemente del 70-90 % molar, más preferentemente del 73-78 % molar; n es del 1-30 % molar, preferentemente del 1-25 % molar, más preferentemente del 20-25 % 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 entre una estructura de fórmula (3) y la unidad estructural B muy impedida estéricamente contiene opcionalmente una estructura de fórmula (4):



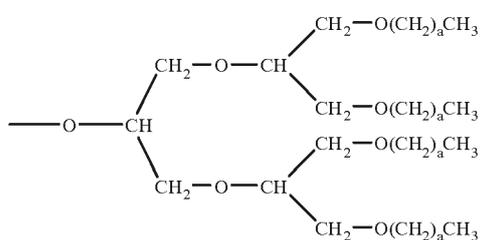
fórmula (3)



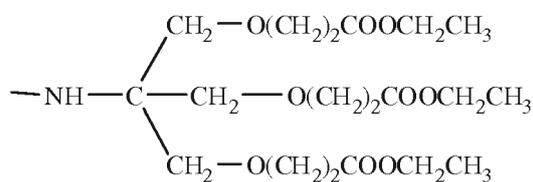
fórmula (4)

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

5



fórmula (5)



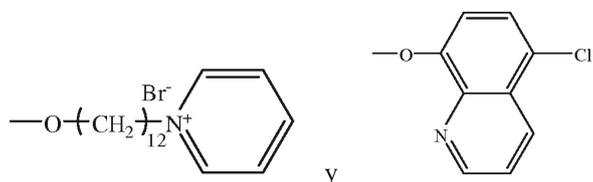
fórmula (6).

y

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

10

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⁻,



y

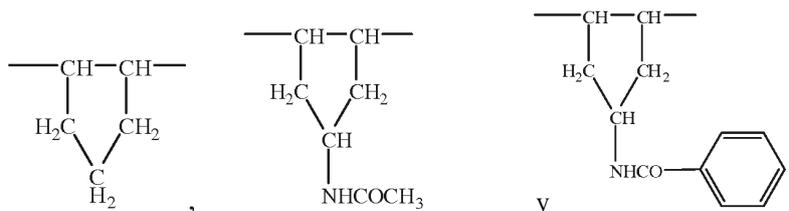
15

en las 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⁻.

20

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:



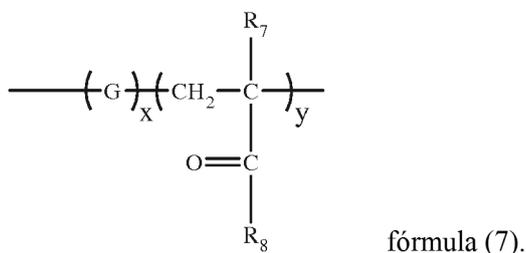
25

Preferentemente, el porcentaje molar de la estructura G de la unidad estructural B muy impedida estéricamente en las unidades de repetición de la macromolécula anfífila completa es del 0,02-2 % molar; preferentemente del 0,02-1,0 % molar, más preferentemente del 0,05-0,5 % molar.

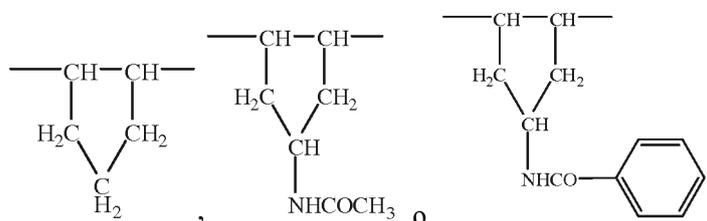
30

Preferentemente, el porcentaje molar de la estructura de fórmula (4) de la unidad estructural B muy impedida estéricamente en las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa es del 0,05-5 % molar; preferentemente del 0,1-2,5 % molar, más preferentemente del 0,1-0,5 % molar.

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

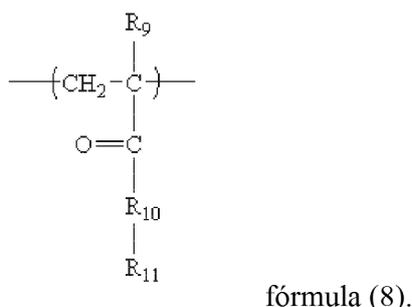


10 En la fórmula (7), la definición de G es como se ha descrito anteriormente, preferentemente la estructura de fórmula (3),



15 las definiciones de R₇ y R₈ son como se describen en la fórmula (4); x e y representan los porcentajes molares de las estructuras en las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa, y x es del 0,02-2 % molar, preferentemente del 0,02-1,0 % molar, más preferentemente del 0,05-0,5 % molar; y es del 0,05-5 % molar, preferentemente del 0,1-2,5 % molar, y más preferentemente del 0,1-0,5 % molar.

20 En otra realización, la unidad estructural anfifílica C tiene una estructura de fórmula (8):



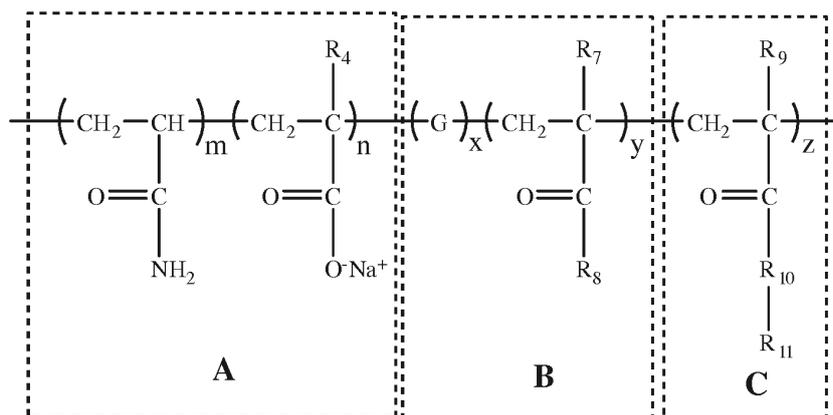
25 En la fórmula (8), R₉ es H o un grupo metilo; R₁₀ es -O- o -NH-; R₁₁ es un radical que contiene un hidrocarbilo de cadena lineal, un hidrocarbilo ramificado, un grupo polioxietileno (PEO), un grupo polioxipropileno (PPO), un bloque de EO y PO, una sal de amonio cuaternario, una sal de amonio mono-cuaternario o una sal de amonio cuaternario múltiple o un ácido sulfónico y sus sales.

30 Preferentemente, el porcentaje molar de la unidad estructural anfifílica C en las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa es del 0,05-10 % molar; preferentemente del 0,1-5,0 % molar, y más preferentemente del 0,5-1,75 % molar.

35 En otra realización, la estructura que consta de R₁₀ y R₁₁ se puede seleccionar entre -O(CH₂)_gN⁺(CH₃)₂(CH₂)_nCH₃X⁻,
 -NH(CH₂)_iN⁺(CH₃)₂(CH₂)_jCH₃X⁻,
 -O(CH₂)_kN⁺((CH₂)_rCH₃)_pX⁻,
 O(CH₂)_qN⁺(CH₃)₂(CH₂)_aCH(SO₃H)CH₂(EO)_β(PO)_γ(CH₂)_δCH₃X⁻,
 NH(CH₂)_qN⁺(CH₃)₂(CH₂)_aCH(SO₃H)CH₂(EO)_β(PO)_γ(CH₂)_δCH₃X⁻,
 O(CH₂)_qN⁺(CH₃)₂(CH₂)_aCH(COOH)CH₂(EO)_β(PO)_γ(CH₂)_δCH₃X⁻,
 NH(CH₂)_qN⁺(CH₃)₂(CH₂)_aCH(COOH)CH₂(EO)_β(PO)_γ(CH₂)_δCH₃X⁻,
 -O(CH₂)₂N⁺(CH₃)₂(CH₂)_εSO₃⁻,
 (OCH(CH₂N⁺(CH₃)₂(CH₂)_zCH₃Cl)(CH₂)_nO(CH₂)_θCH₃,
 -(OCH(CH₂N⁺((CH₂)_xCH₃)₃Cl)(CH₂)_rO(CH₂)_kCH₃,
 OCH(CH₂N⁺(CH₃)₂(CH₂)_rCH₃X⁻)₂, -OCH(CH₂N⁺((CH₂)_sCH₃)₃X⁻)₂;

en las que, g, i, k y q son respectivamente números enteros de 1-6, preferentemente 2-4; h y j son respectivamente números enteros de 3-21, preferentemente de 3-17; p es un número entero de 3-9, preferentemente de 3-5; α es un número entero de 1-12, preferentemente de 1-8; β y γ son respectivamente enteros de 0-40, β es preferentemente de 0-25, γ es preferentemente de 0-15; δ es un número entero de 0-21, preferentemente de 0-17; ε es un número entero de 4-18, preferentemente de 4-12; ζ es un número entero de 1-21, preferentemente de 1-15; η y τ son respectivamente enteros de 1-30, preferentemente de 1-20; θ y κ son respectivamente números enteros de 3-21, preferentemente de 3-17; λ es un número entero de 0-9, preferentemente de 0-5; r es un número entero de 3-21, preferentemente de 3-17; s es un número entero de 3-9, preferentemente de 3-5; y X⁻ es Cl⁻ o Br⁻.

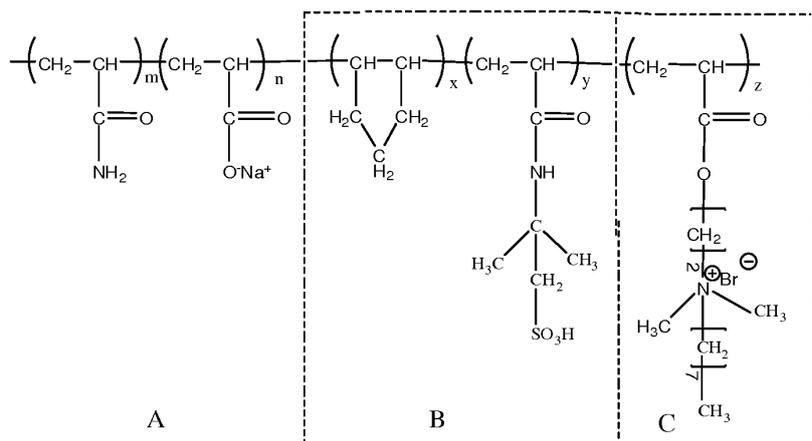
10 En otra realización, la macromolécula anfifílica tiene una estructura de fórmula (9):



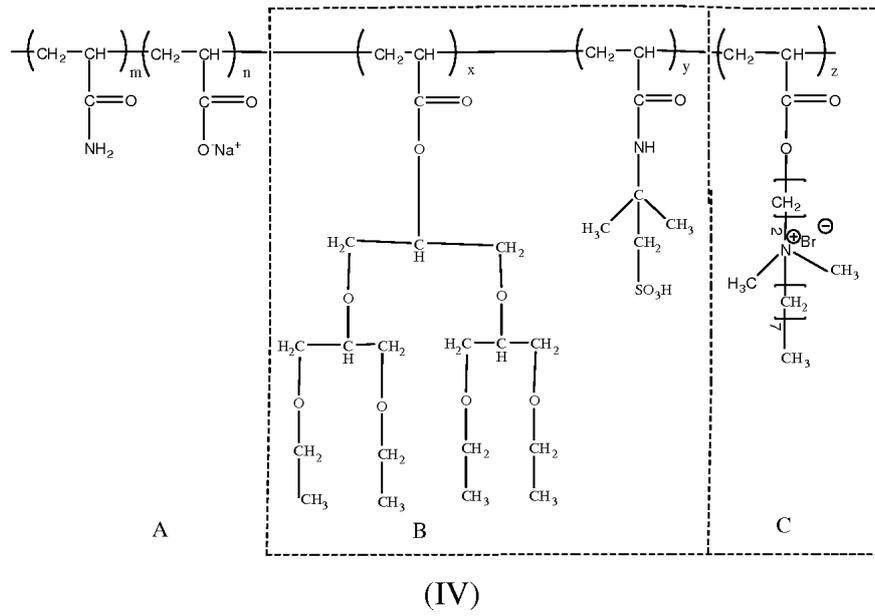
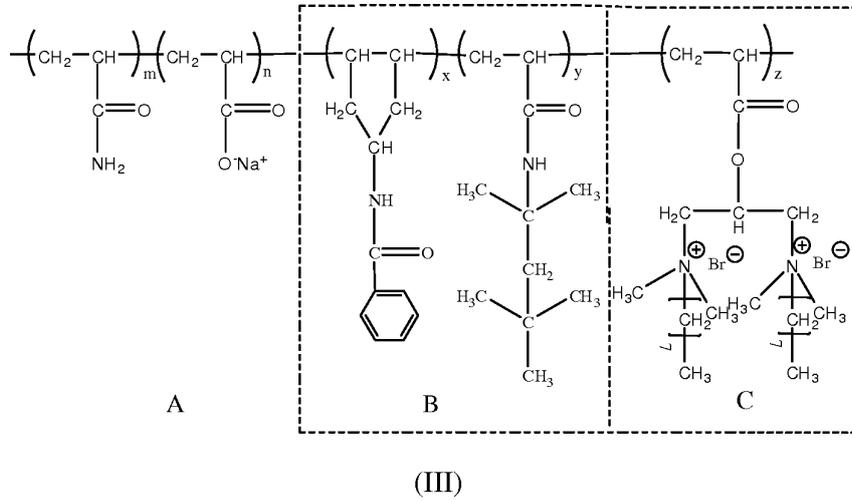
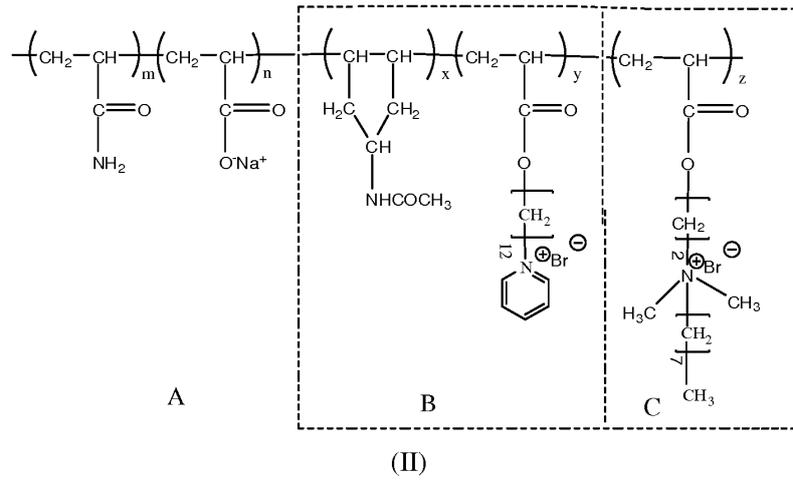
fórmula (9)

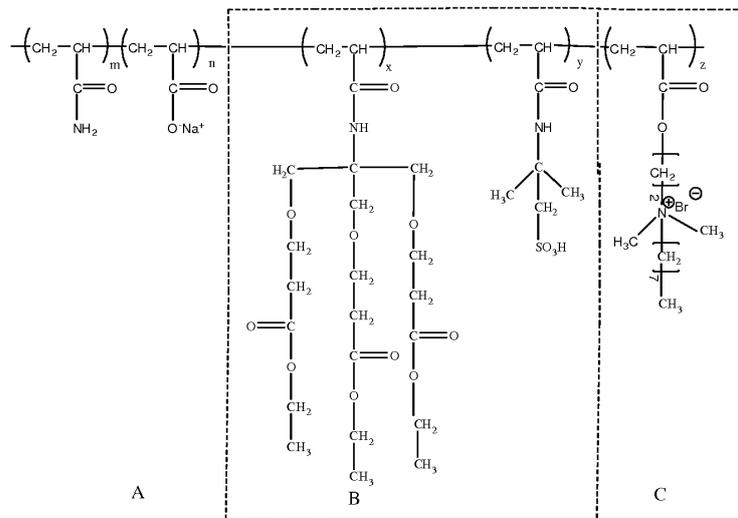
15 En la fórmula (9), las definiciones de R₄, m y n son como se describen en la fórmula (2); las definiciones de R₇, R₈, G, x e y son como se describe en la fórmula (7); las definiciones de R₉, R₁₀ y R₁₁ son como se describe en la fórmula (8); z representa el porcentaje molar de esta unidad estructural en la unidad de repetición de la macromolécula anfifílica completa, y z es del 0,05-10 % molar, preferentemente del 0,1-5,0 % molar, más preferentemente del 0,5-1,75 % molar.

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

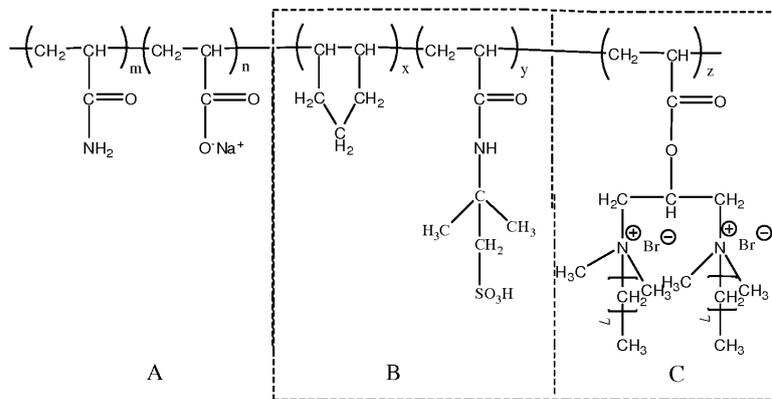


(I)

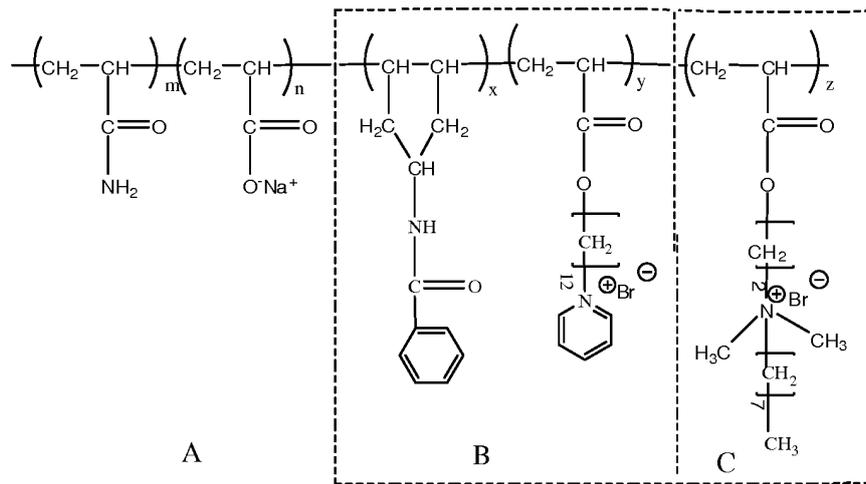




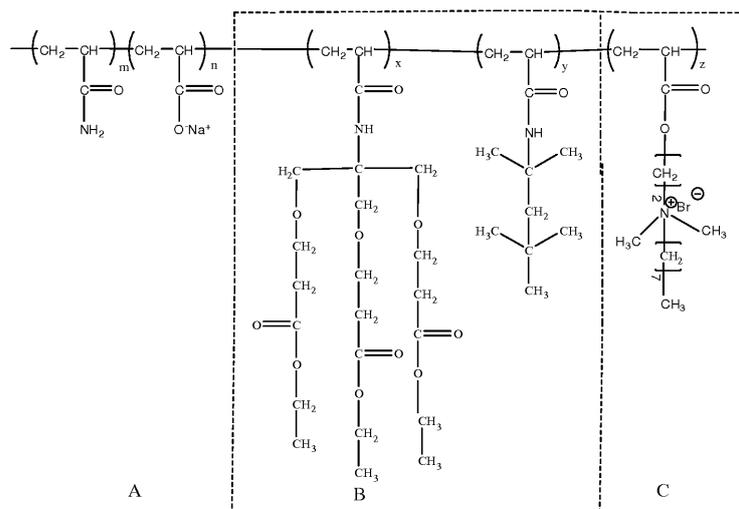
(V)



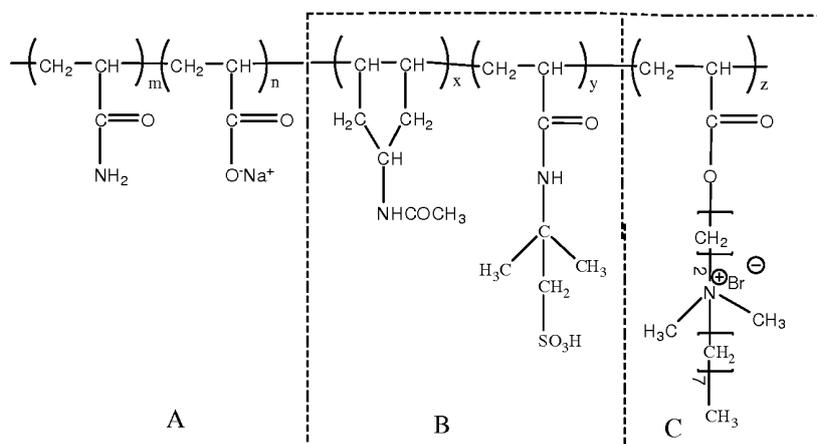
(VI)



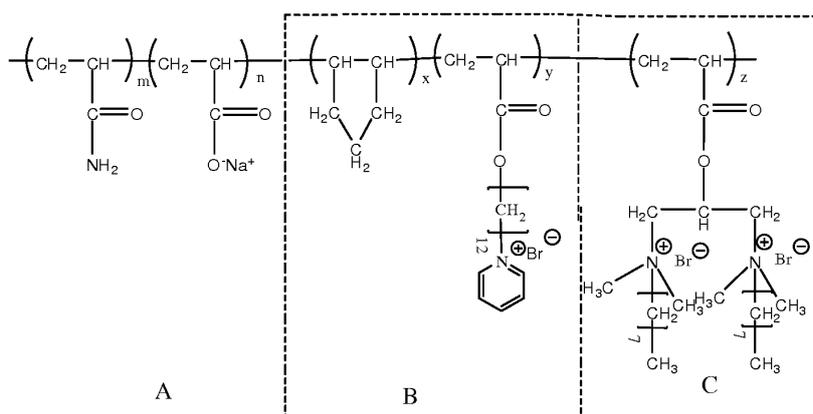
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

- 5 El peso molecular de la macromolécula anfifílica descrita anteriormente está entre 1.000.000 y 20.000.000; preferentemente entre 3.000.000 y 13.000.000.
- 10 La medición del peso molecular M es como sigue: La viscosidad intrínseca $[\eta]$ se mide mediante un viscosímetro de Ubbelohde como se conoce en la técnica, y entonces se utiliza el valor de viscosidad intrínseca $[\eta]$ obtenido en la siguiente ecuación para obtener el peso molecular deseado M :

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

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

10 Un método de preparación típico es el siguiente: los monómeros anteriores se dispersan o se disuelven en un sistema acuoso con agitación, y la mezcla de monómeros se polimeriza con ayuda de un iniciador en atmósfera de nitrógeno para formar la macromolécula anfifílica. Se pueden usar todas las tecnologías relevantes existentes hasta ahora para preparar una macromolécula anfifílica para preparar la macromolécula anfifílica de esta invención.

15 Todos los monómeros para preparar la macromolécula anfifílica pueden estar disponibles en el mercado, o se pueden preparar directamente en base a la tecnología de la técnica anterior, y la síntesis de algunos monómeros se describe en detalle en ejemplos específicos.

Descripción de las figuras

20 La Figura 1 representa la relación de la viscosidad frente a la concentración de las macromoléculas anfifílicas 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.

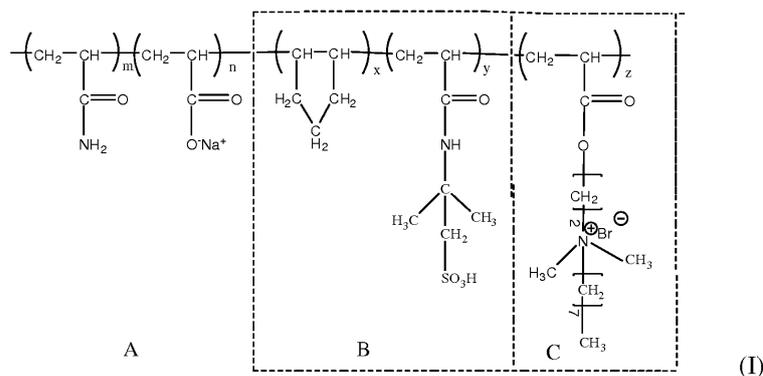
25 La Figura 2 representa la relación de la viscosidad frente a la temperatura de las macromoléculas anfifílicas obtenidas de los ejemplos 1-5 de la invención en solución salina que tiene un grado de mineralización de 3×10^4 mg/l a una concentración de 1750 mg/l.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención se ilustra adicionalmente a continuación combinando ejemplos específicos; sin embargo, esta invención no se limita a los siguientes ejemplos.

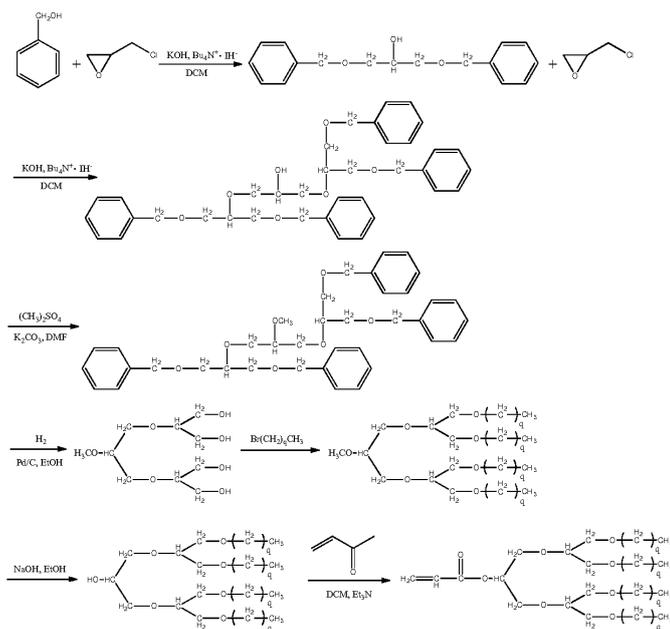
Ejemplo 1

35 Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (I):



40 La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

45 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación se cargaron en el reactor varios monómeros que representaban en total 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 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,25 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 9, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C; después de 4 horas, la reacción se terminó con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue de 1280×10^4 .



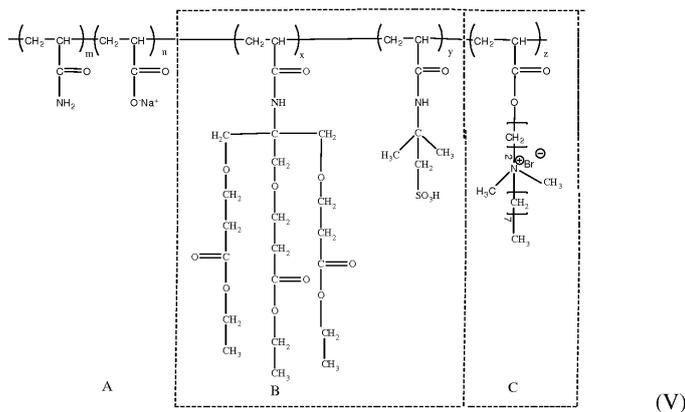
La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

- 5 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación también se cargaron en el reactor varios monómeros, que representaban en total 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 %, 0,25 %, 1,7 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 9, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 18 °C; después de 6 horas, la reacción se terminó con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue de 470×10^4 .

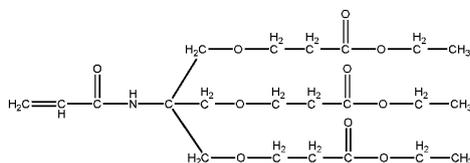
Ejemplo 5

Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (V):

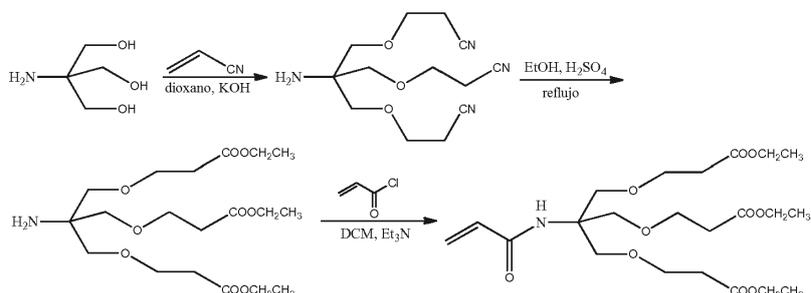
20



La ruta sintética del monómero



fue la siguiente:

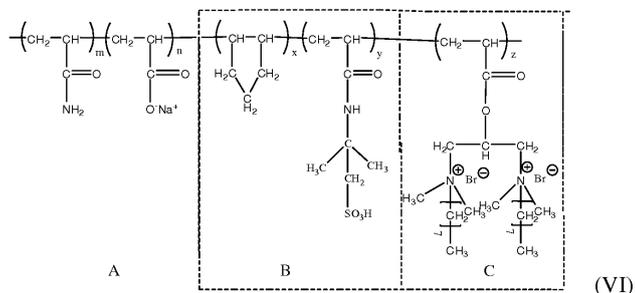


5 La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

10 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación también se cargaron en el reactor varios monómeros que representaban en total 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 %, 0,1 %, 0,25 %, 1,65 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 10, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 25 °C; después de 6 horas, la reacción se terminó con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue de 530×10^4 .

20 Ejemplo 6

Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (VI):

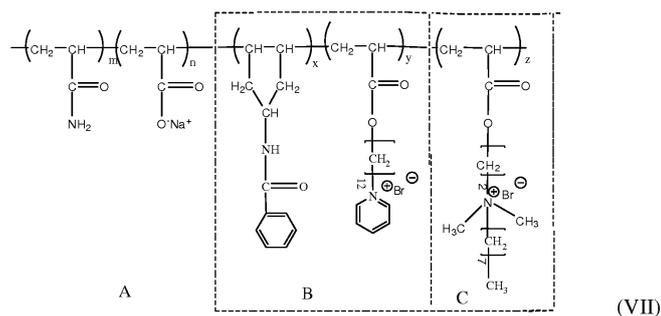


25 La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

30 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación se cargaron en el reactor varios monómeros, que representaban en total 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 %, 25 %, 0,5 %, 0,5 %, 1 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 8, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 45 °C; después de 3 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue de 640×10^4 .

40 Ejemplo 7

Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (VII):

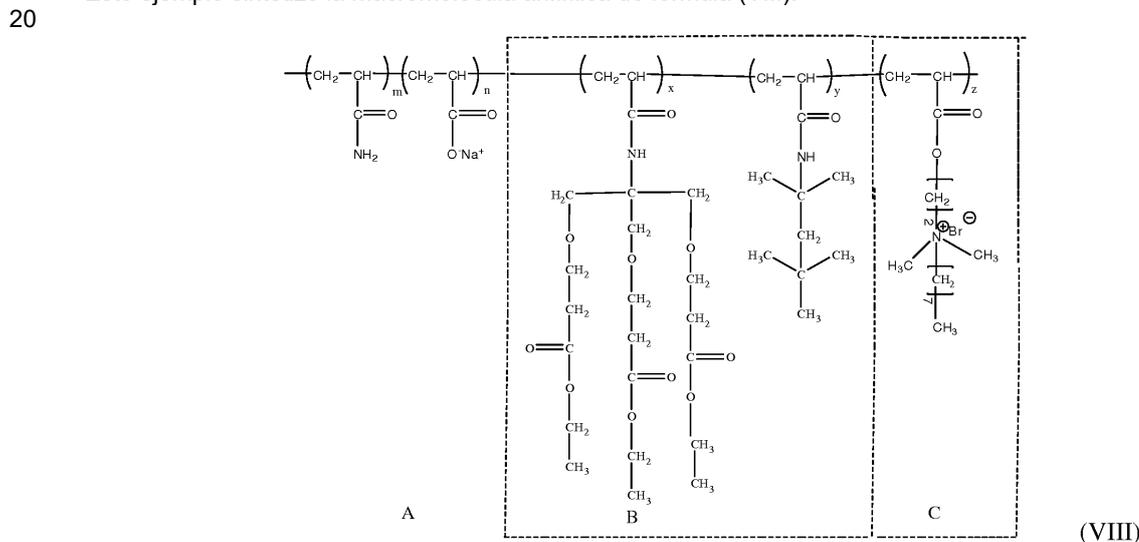


La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

5 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación se cargaron en el reactor varios monómeros que representaban en total 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 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 9, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 55 °C; después de 2 horas, la reacción se terminó con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue de 820×10^4 .

Ejemplo 8

Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (VIII):

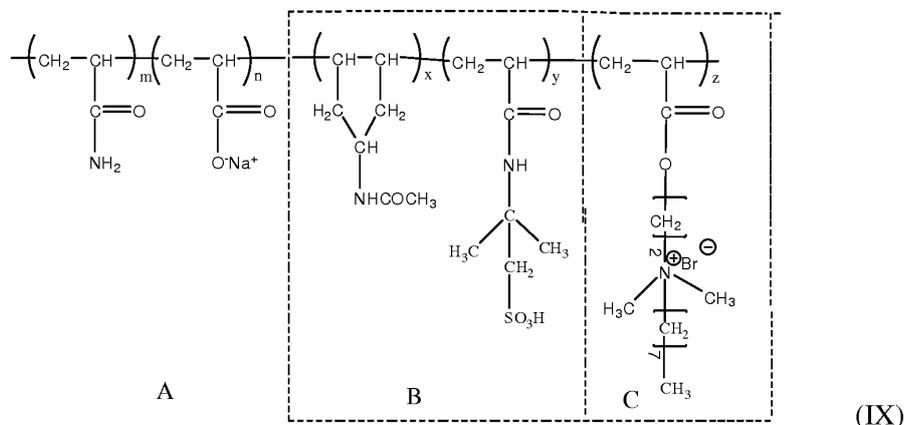


La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

25 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación también se cargaron en el reactor varios monómeros que representaban en total 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 %, 25 %, 0,25 %, 0,15 %, 0,6 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 10, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 55 °C; después de 3 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue 360×10^4 .

Ejemplo 9

Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (IX):



5

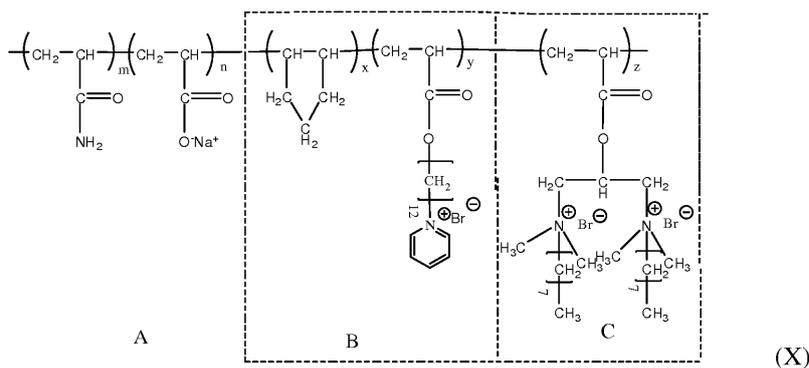
La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

10 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación también se cargaron en el reactor varios monómeros que representaban en total 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 %, 0,5 %, 0,25 %, 1,25 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 8, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 50 °C; después de 2,5 horas, se terminó la reacción con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue 1260×10^4 .

20

Ejemplo 10

Este ejemplo sintetizó la macromolécula anfifílica de fórmula (X):



25

La síntesis de la macromolécula anfifílica de este ejemplo fue la siguiente:

30 En primer lugar, en un reactor se cargó el agua, que representaba 3/4 del peso total del sistema de reacción, y a continuación se cargaron en el reactor varios monómeros, que representaban en total 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 %, 0,25 %, 0,25 %, 0,5 %, respectivamente. La mezcla se agitó hasta su disolución completa, y a continuación se añadió un agente de ajuste del pH para ajustar la solución de reacción a un valor de pH de aproximadamente 8, y a continuación se introdujo nitrógeno gaseoso durante 30 minutos para eliminar el oxígeno contenido en el mismo. Se añadió un iniciador al reactor bajo la protección de nitrógeno gaseoso, y se prosiguió adicionalmente con el nitrógeno gaseoso durante 10 minutos; a continuación el reactor se selló. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 50 °C; después de 4 horas, la reacción se terminó con una conversión completa. Después del secado del producto obtenido, se obtuvo una macromolécula anfifílica en polvo. El peso molecular de la macromolécula anfifílica fue de 810×10^4 .

35

Ejemplos de medición

Ejemplo de medición 1

5 Se utilizó 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.

10 Las figuras mostraron que las soluciones de macromoléculas anfífilas de los ejemplos 1-5 todavía tienen una capacidad de viscosidad favorable en condiciones de alta temperatura y alto grado de mineralización. La unidad muy impedida estéricamente en la macromolécula anfífilica 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 tendía a estirarse aumentando así el radio hidrodinámico de la macromolécula; por otro parte, las unidades estructurales anfífilicas se asocian entre sí para formar el microdominio por interacción intramolecular o intermolecular, aumentando así notablemente la capacidad viscosificante de la solución en las condiciones de alta temperatura y alta salinidad.

Ejemplo de medición 2

20 Método de ensayo: A una temperatura de ensayo de 25 °C, se añadieron 25 ml de muestras de petróleo crudo por deshidratación eléctrica de tres tipos de campos petrolíferos en un tubo de ensayo de 50 ml con un tapón, y a continuación se añadieron 25 ml de soluciones acuosas de macromolécula anfífilica con diferentes concentraciones formuladas con agua destilada. El tapón del tubo de ensayo se aprieta, y a continuación el tubo de ensayo se agita manualmente o utilizando una caja oscilante 80-100 veces en dirección horizontal, y la amplitud de la agitación debe ser superior a 20 cm. Después de una mezcla suficiente, el tapón del tubo de ensayo se soltó. La velocidad de reducción de la viscosidad para el petróleo crudo se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Tasa de reducción de viscosidad (\%)} = \frac{\text{viscosidad de la muestra de petróleo crudo} - \text{viscosidad después de mezclar}}{\text{viscosidad de la muestra de petróleo crudo}} \times 100$$

30 Tabla 1: Resultados experimentales de la reducción de la viscosidad del petróleo pesado de la macromolécula anfífilica obtenida del ejemplo 6 al ejemplo 10 (relación petróleo-agua 1: 1, 25 °C)

Relación de volumen de petróleo/agua (1:1)	Muestra de petróleo 1	Tasa de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 2	Tasa de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 3	Tasa de reducción de la viscosidad (%)	
Temperatura de ensayo (25 °C)							
Viscosidad inicial (mPa · s)	1500	-	4900	-	21000	-	
Ejemplo 6	400 mg/l	625	58,33	1450	70,41	5200	75,24
	600 mg/l	410	72,67	1075	78,06	2850	86,43
	800 mg/l	300	80,00	875	82,14	1550	92,62
	1000 mg/l	275	81,67	650	86,73	1050	95,00
	1200 mg/l	250	83,33	575	88,27	925	95,60
Ejemplo 7	400 mg/l	690	54,00	1550	68,37	5500	73,81
	600 mg/l	475	68,33	1125	77,04	2700	87,14
	800 mg/l	350	76,67	975	80,10	1650	92,14
	1000 mg/l	295	80,33	680	86,12	1100	94,76
	1200 mg/l	280	81,33	590	87,96	990	95,29
Ejemplo 8	400 mg/l	605	59,67	1275	73,98	4550	78,33
	600 mg/l	380	74,67	900	81,63	2350	88,81
	800 mg/l	275	81,67	650	86,73	1425	93,21
	1000 mg/l	250	83,33	550	88,78	975	95,36
	1200 mg/l	230	84,67	500	89,80	890	95,76
Ejemplo 9	400 mg/l	595	60,33	1250	74,49	4950	76,43
	600 mg/l	365	75,67	880	82,04	2750	86,90
	800 mg/l	250	83,33	675	86,22	1500	92,86
	1000 mg/l	225	85,00	575	88,27	1225	94,17
	1200 mg/l	210	86,00	510	89,59	1100	94,76

Relación de volumen de petróleo/agua (1:1)	Muestra de petróleo 1	Tasa de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 2	Tasa de reducción de la viscosidad (%)	Muestra de petróleo 3	Tasa de reducción de la viscosidad (%)	
Temperatura de ensayo (25 °C)							
Ejemplo 10	400 mg/l	675	55,00	1325	72,96	4850	76,90
	600 mg/l	450	70,00	950	80,61	2375	88,69
	800 mg/l	340	77,33	705	85,61	1525	92,74
	1000 mg/l	295	80,33	585	88,06	1050	95,00
	1200 mg/l	270	82,00	525	89,29	875	95,83

La Tabla 1 muestra 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 anfífilica, aumentó la velocidad de reducción de la viscosidad. Y, cuando la concentración de la solución de macromolécula anfífilica era la misma, la velocidad de reducción de la viscosidad aumentó con el aumento de la viscosidad de la muestra de petróleo. Se cree que la macromolécula anfífilica podría reducir notablemente la viscosidad del petróleo crudo mediante un efecto sinérgico entre la unidad estructural muy impedida estéricamente y la unidad estructural anfífilica, que podría emulsionar y dispersar eficazmente el petróleo crudo.

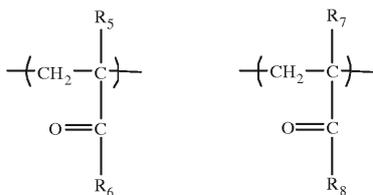
Aplicación industrial

La macromolécula anfífilica de esta invención se puede usar en perforación de pozos petrolíferos, cementación de pozos, fracturación, recolección y transporte de petróleo crudo, tratamiento de aguas residuales, tratamiento de lodos y fabricación de papel, y se puede usar como agente intensificador de petróleo y agente desplazador de petróleo, reductor de la viscosidad de petróleo pesado, fluido de fracturación, estabilizador de arcilla, agente de tratamiento de aguas residuales, adyuvante de retención y adyuvante de drenaje y agente de refuerzo para la fabricación de papel.

La macromolécula anfífilica de esta invención es especialmente adecuada para la explotación de petróleo crudo, por ejemplo, se puede usar como un polímero de desplazamiento de petróleo intensificado y reductor de la viscosidad para petróleo pesado. Cuando se utiliza como agente de desplazamiento de petróleo, tiene un efecto viscosificante notable incluso bajo condiciones de alta temperatura y alta salinidad, y así puede mejorar la recuperación de petróleo crudo. Cuando se utiliza como reductor de la viscosidad para petróleo pesado, puede reducir notablemente la viscosidad del petróleo pesado y disminuir su resistencia al flujo en la formación y el pozo por emulsión y dispersión eficaces del petróleo pesado.

REIVINDICACIONES

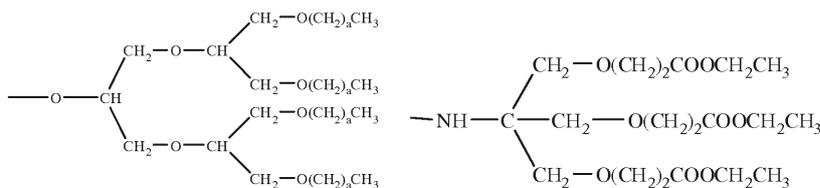
1. Una macromolécula anfífila, que tiene, como unidades de repetición, una unidad estructural A para ajustar el peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga, una unidad estructural B muy impedida estéricamente y una unidad estructural C anfífila, caracterizada por que 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 entre una estructura de fórmula (3) y la unidad estructural B, muy impedida estéricamente, contiene opcionalmente una estructura de fórmula (4):



fórmula (3)

fórmula (4)

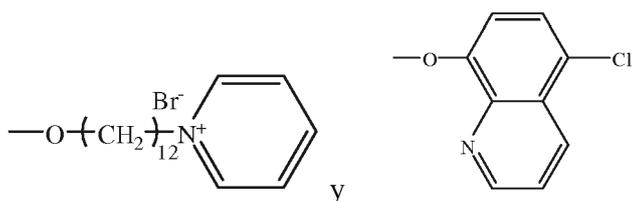
en la que en la fórmula (3), R₅ es H o un grupo metilo; R₆ es un radical seleccionado del grupo que consiste en las estructuras de fórmula (5) y fórmula (6),



fórmula (5)

fórmula (6)

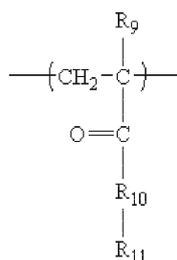
en la que en la fórmula (5), a es un número entero de 1 a 11, en la que en la fórmula (4), R₇ es H o un grupo metilo; R₈ se selecciona del grupo que consiste en -NHP_hOH, -OCH₂Ph, -OP_hOH, -OP_hCOOH y sus sales, -NHC(CH₃)₂CH₂SO₃H y sus sales, -OC(CH₃)₂(CH₂)_bCH₃, -NHC(CH₃)₂(CH₂)_cCH₃, -OC(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂(CH₂)_dCH₃,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



en las 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⁻.

2. La macromolécula anfífila de acuerdo con 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.

3. La macromolécula anfífila de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la unidad estructural anfífila C tiene una estructura de fórmula (8):



fórmula (8)

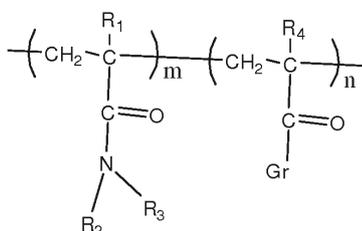
5 en la que en la fórmula (8), R₉ es H o un grupo metilo; R₁₀ es -O- o -NH-; R₁₁ es un radical que contiene un hidrocarbilo de cadena lineal, un hidrocarbilo ramificado, un polioxietileno (PEO), un bloque de EO-PO, una sal de amonio mono-cuaternario, una sal de amonio cuaternario múltiple o un ácido sulfónico y sus sales.

10 4. La macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada por que, con respecto al 100 % molar de las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa, el porcentaje molar de la unidad de monómero de (met)acrilamida A₁ es del 70-99 % molar; y el porcentaje molar de la unidad de monómero (met)acrílico A₂ es del 1-30 % molar.

15 5. La macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que, con respecto al 100 % molar de las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa, el porcentaje molar de la estructura G es del 0,02-2 % molar; y el porcentaje molar de la estructura de fórmula (4) es del 0,05-5 % molar.

20 6. La macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que, con respecto al 100 % molar de las unidades de repetición de la macromolécula anfifílica completa, el porcentaje molar de la estructura de la fórmula (8) es del 0,05-10 % molar.

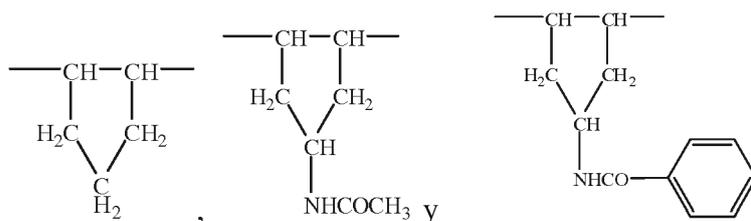
7. La macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la unidad estructural A para ajustar el peso molecular, la distribución del peso molecular y las características de carga, tiene una estructura de fórmula (2);



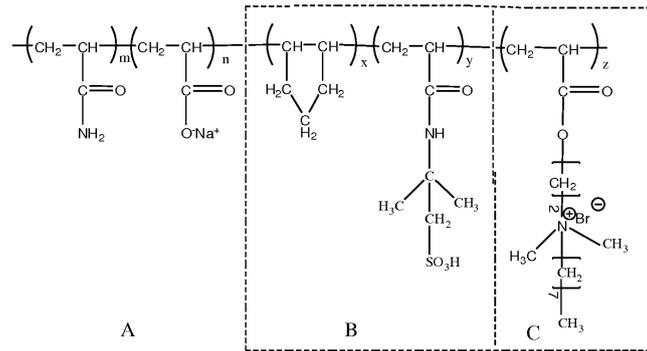
fórmula (2)

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 y un grupo metilo; Gr es -OH o -O-Na⁺; m y n representan los porcentajes molares de las unidades estructurales en la macromolécula anfifílica completa, y m es del 70 al 99 % molar; n es del 1 al 30 % molar.

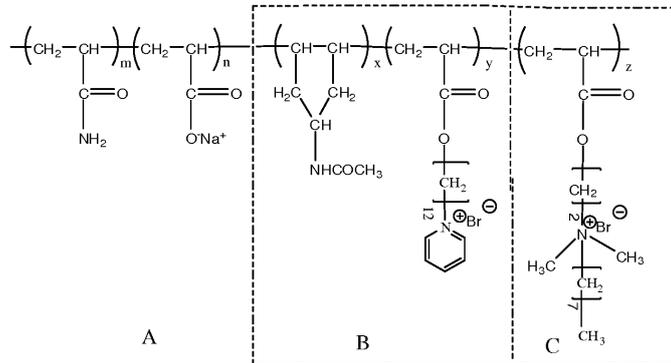
30 8. La macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la estructura hidrocarbonada cíclica formada sobre la base de los dos átomos de carbono adyacentes en la cadena principal se selecciona del grupo que consiste en:



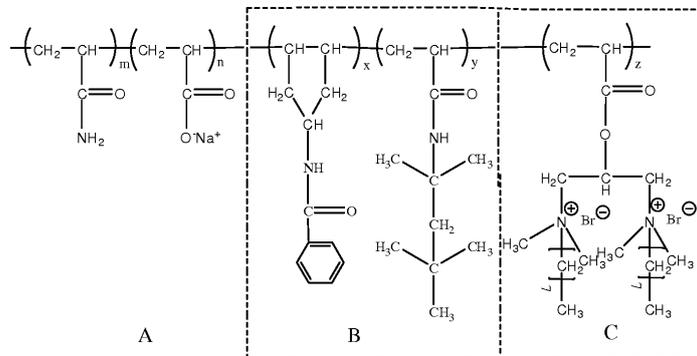
40 9. La macromolécula anfifílica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la unidad estructural B, muy impedida estéricamente, tiene una estructura de fórmula (7):



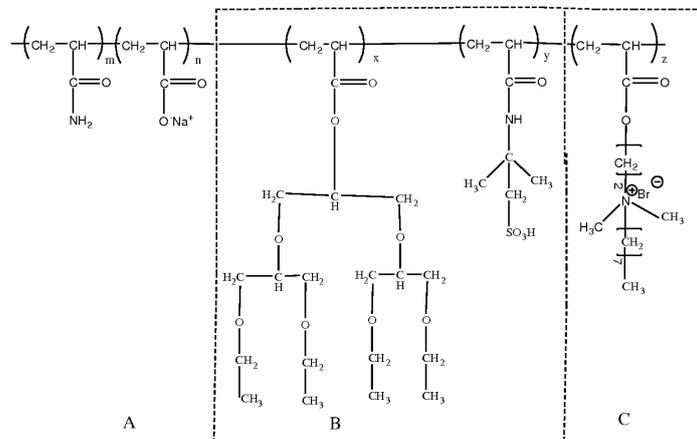
(I)



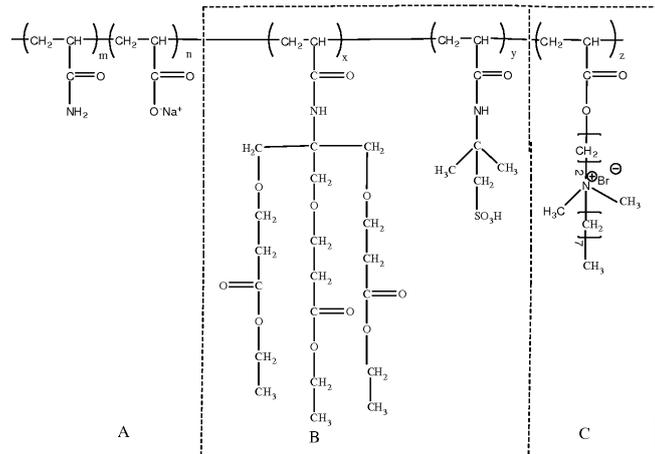
(II)



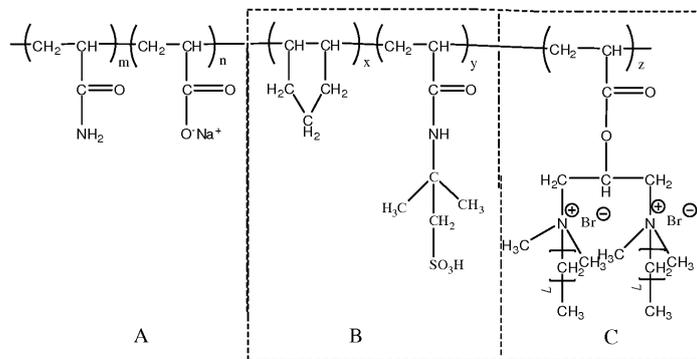
(III)



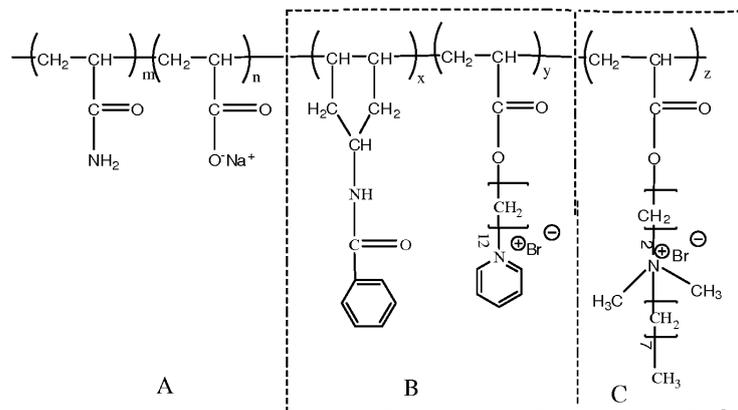
(IV)



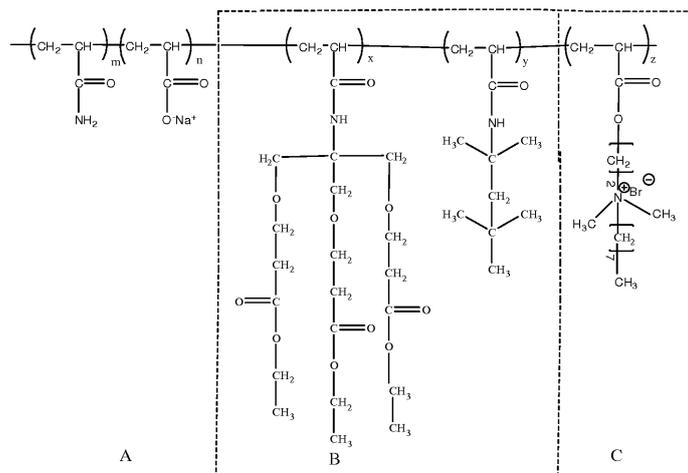
(V)



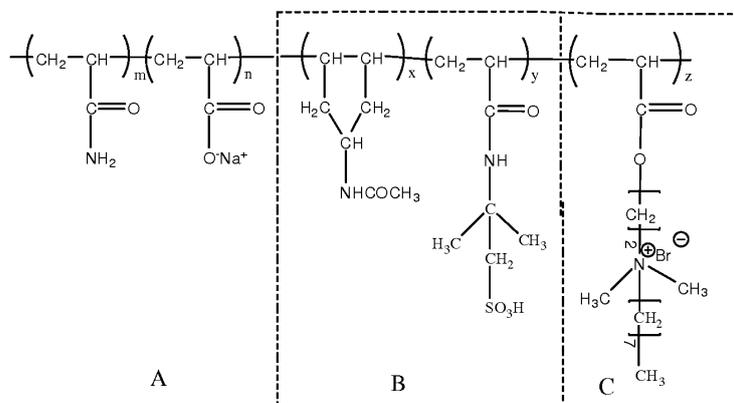
(VI)



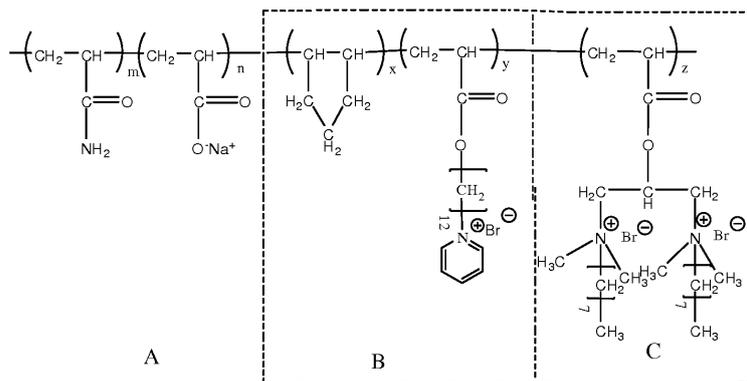
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

- 5
13. La macromolécula anfífila de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que tiene un peso molecular entre 1.000.000-20.000.000.
- 10 14. Uso de la macromolécula anfífila de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la perforación de pozos petrolíferos, cementación de pozos, fracturación, recolección y transporte de petróleo crudo, tratamiento de aguas residuales, tratamiento de lodos y fabricación de papel, como agente intensificador de petróleo y agente desplazador de petróleo, reductor de la viscosidad de petróleo pesado, fluido de fracturación, estabilizador de arcilla, agente de tratamiento de aguas residuales, adyuvante de retención y adyuvante de drenaje y agente de refuerzo para la fabricación de papel.
- 15

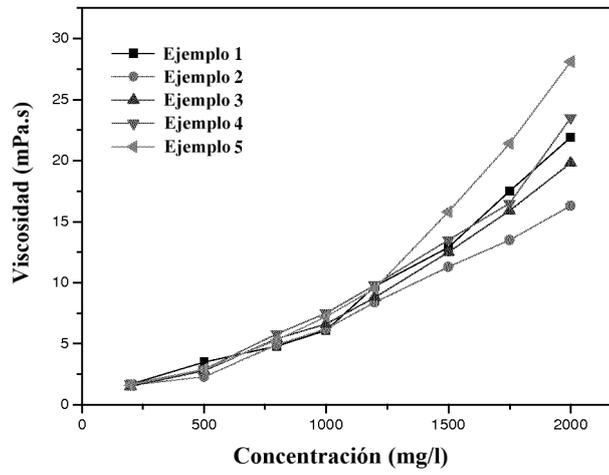


Figura 1: Relación entre la viscosidad y la concentración

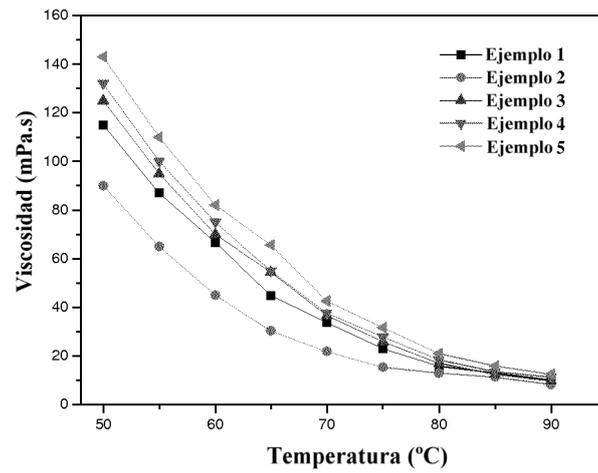


Figura 2: Relación entre la viscosidad y la temperatura