

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年5月22日 (22.05.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/098240 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 8/60 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/087290
- (22) 国际申请日: 2019年5月16日 (16.05.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811350977.0 2018年11月14日 (14.11.2018) CN
- (71) 申请人: 四川大学 (SICHUAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国四川省成都市成都市一环路南一段24号王伟, Sichuan 610065 (CN)。
- (72) 发明人: 冯玉军 (FENG, Yujun); 中国四川省成都市成都市一环路南一段24号冯玉军, Sichuan 610065 (CN)。王骥 (WANG, Ji); 中国四川省成都市成都市一环路南一段24号王骥, Sichuan 510065 (CN)。殷鸿尧 (YIN, Hongyao); 中国四川省成都市成都市一环路南一段24号殷鸿尧, Sichuan 610065 (CN)。
- (74) 代理人: 成都虹盛汇泉专利代理有限公司 (CHENGDU HONGSHENG HUIQUAN PATENT AGENCY CO., LTD); 中国四川省成都市成都市一环路东一段159号电子信息产业大厦7楼王伟, Sichuan 610056 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) Title: VISCOELASTIC SURFACTANT FOR HIGH TEMPERATURE SELF-DIVERTING ACID, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂、制备方法及应用

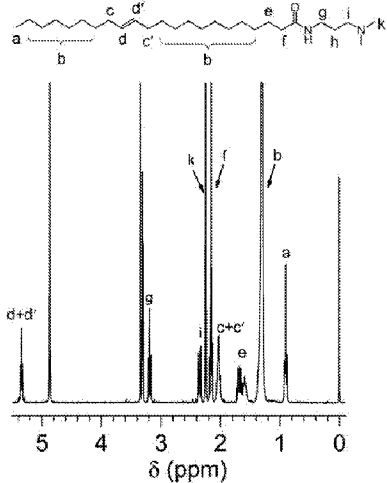
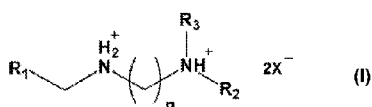


图 1



(57) Abstract: Disclosed is a viscoelastic surfactant for a high temperature self-diverting acid, having a structural formula (I), wherein n is a saturated alkane having 2 to 8 carbon atoms, R₁ is a saturated or unsaturated alkane having 18 to 28 carbon atoms, each of R₂ and R₃ is independently methyl, ethyl, or a hydrogen atom, R₂ and R₃ can be the same or different, and X⁻ is any one of Cl⁻, Br⁻, F⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, HCOO⁻, and CH₃COO⁻. A method for preparing the surfactant comprises: performing an acid-amine condensation reaction of a fatty acid and an organic amine to form an intermediate product, then reacting same with a metal hydride to form a fatty amine, and then protonizing same by adding an acid liquid, so as to obtain a super-long chain viscoelastic cationic surfactant. Also provided is the use of the surfactant as a thickening diversion agent of a self-diverting acid. A self-diverting acid, with the surfactant of the present invention as the thickening diversion agent thereof, can be used at a high temperature of 150°C, and has the advantages of a stable structure, thickening an acid liquid, homogeneous acidification, and automatic diversion, etc.

(57) 摘要: 本发明公开了一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂, 其结构式如下 (I) 其中, n 为具有 2~8 个碳原子的饱和烷烃, R₁ 为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷烃, R₂、R₃ 均独立为甲基、乙基、氢原子, R₂、R₃ 可相同或不同, X⁻ 为 Cl⁻、Br⁻、F⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、HCOO⁻、CH₃COO⁻ 中的任意一种。该表面活性剂的制备方法为: 其由脂肪酸与有机胺通过酸胺缩合反应生成中间产物, 继而与金属氢化物反应生成脂肪胺, 再加入酸液将其质子化, 即可得到超长链黏弹性阳离子表面活性剂。本发明还提供了以该表面活性剂作为自转向酸的稠化转向剂的应用。本发明的表面活性剂作为稠化转向剂的自转向酸能够在 150°C 高温下使用, 具有结构稳定、酸液增稠、均匀酸化和自动转向等优点。

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

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

根据细则4.17的声明:

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂、制备方法及应用

技术领域

本发明涉及油气开采领域，特别是涉及一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂、制备方法及应用。

背景技术

为了恢复和提高低渗油气井产量，常将酸液(通常为 20%浓度的盐酸)注入储层，通过酸液对岩石胶结物(胶结物多为有碳酸盐类和粘土)或地层孔隙、裂缝内堵塞物等的溶解和溶蚀作用，恢复储层的渗透性，扩大油气渗流通道(K.M.Bartko,F.F.Chang,L.A.Behrmann,I.C.Walton.Effective matrix acidizing in carbonate reservoir-Does perforating matter? Paper presented at SPE Middle East Oil and Gas Showand Conference,MEOS,Proceedings,Bahrain,250-259,2007)。但长期以来，常规酸体系一直存在着两个问题：(1)与储层岩石反应速度快，导致酸化距离过短，难以实现深部酸化。(2)由于储层的非均质性，酸液在注入进地层后，遵循阻力最小的原则，优先进入高渗透率区域，而不是进入最需要酸化处理的低渗透区；而且，后续注入的酸液将沿阻力较小的已反应的大孔道流动，使高渗区域过度酸化，而中低渗区域则得不到有效解堵改善，最终导致层间非均质性进一步增大(F.Chang,Q.Qu,W.Frenier.A novel self-diverting-aciddeveloped for matrix stimulation of carbonate reservoirs.Paper SPE65033presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry heldin Houston,Texas,13-16February 2001)。

为了解决上述问题，2000 年斯伦贝谢公司将黏弹性表面活性剂(viscoelasticsurfactant, VES)作为稠化转向剂引入常规酸液体系中，用于碳酸岩储层的酸化作业。当此稠化酸液泵入储层后，由于其黏度高，可延缓氢离子(H⁺)向岩石表面的扩散速度，降低酸岩反应速率，延长酸液在储层的作业时间。且随着酸岩反应的进行($\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$)，HCl 浓度不断降低，pH 值升高，金属离子(Ca²⁺)不断产生，使酸液体系黏度进一步增加。此高黏度酸液不仅可进一步降低酸岩反应速率，而且还可暂时封堵高渗透率区域，迫使后续注入的酸液进入中低渗区，实现酸液的分流转向，达到储层深部酸化和均匀酸化的双重目的。这种仅由自身 pH 值变化就可实现酸液自动转向的酸液体系被称之为黏弹性表面活性剂自转向酸(viscoelastic self-diverting acid, VDA)。

较之于其它转向酸尤其是交联聚合物酸液体系，VDA 体系具有两个显著优点：(1) 不含有 Fe^{3+} 或 Zr^{4+} 等高价金属离子交联剂，避免了酸液消耗后 pH 值升高而产生金属氢氧化物的沉淀及含硫井中产生金属硫化物沉淀的问题(刘彝,陈馥,王大勇,张启根.VDA 自转向酸机理.天然气工业,2008,11,88)。(2)当 VDA 体系遇到储层中烃类物质后，蠕虫状胶束的疏水内核被破坏，使三维网络状结构崩解而转变为球形胶束，使体系黏度迅速降低，有利于返排，可避免对储层造成二次伤害和污染(陈大钧,陈馥,李建波.油气田应用化学.石油工业出版社,2006,148)。VDA 体系自问世以来，以其优越的转向性能、降滤失性能和对储层的无伤害性而成为酸化或酸压领域的研究热点之一，已在中东、南美、墨西哥湾等地区的增产作业中得到成功应用。

尽管如此，VDA 体系仍存在着一些问题：

(1)目前的 VES 不耐高温，仅适用于 120°C 以下的储层。例如，刘京等人(刘京,徐建华,乔焯威,罗成,于梦红,颜菲.清洁自转向酸液的研制及性能评价.石油天然气学报,2009,31,302)使用 5%甜菜碱类表面活性剂与 0.8%季铵盐类表面活性剂复配制备的自转向酸液体系，黏度随 pH 值升高呈现先增大后减小的趋势，具有自转向功能，但此自转向酸在 95°C 时黏度仅为 $110\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，只适合中温油藏地层的酸化作用。又如 CN106995692A 公开了一种基于 VES 和纳米颗粒(TiO_2 、 SiO_2)复合的自转向酸，该酸液虽具有自转向、缓速和低滤失等优点，且无需交联剂和破胶剂、返排彻底，不会对地层产生伤害，但室内研究发现其在 80°C 、 170s^{-1} 剪切 1h 后，黏度仅有 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。美国专利 US4695389 公开了一种基于 N,N-二羟乙基脂肪胺醋酸盐表面活性剂的 VDA 体系，体系初始黏度较低，但随着酸岩反应的进行，体系黏度增大，使其流动阻力加大，迫使后续酸液进入低渗区域，可实现均匀酸化的目的，但是该体系在 80°C 时黏度低达 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，难以实现降低酸岩反应速率的功能。美国专利 US7119050 公开了一种基于烷基甜菜碱两性表面活性剂的 VDA 体系，随着酸岩反应的进行，黏度先增后减，在 150°C 时黏度高达 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，但烷基甜菜碱表面活性剂用量高达 8%，导致作业费用高昂。

(2)现用 VDA 体系中所用 VES 多为阳离子型和两性离子表面活性剂特别是烷基甜菜碱类两性表面活性剂、氧化胺类两性表面活性剂等，这些 VES 分子结构中多含有易水解的弱键(酰胺键、酯键、醚键等)，在高温强酸环境中易断裂，因此在酸化作业时，VES 难以保持稳定的化学结构，易变质分解 (Z.Y.Zhao,G.C

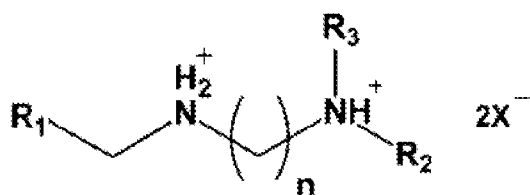
Lv,Y.H.Zhang,S.J.Lian,N.Tian.Performanceof EDAB-HCl acid blended system as fracturing fluids in oil fields.ChineseJ.Chem.Engin.,2014,22,202)。

在上述背景下，急需研制一种能在高温环境下能保持一定黏度且结构稳定的 VES 作为 VDA 的稠化转向剂。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂、制备方法及应用，该类黏弹性表面活性剂能在强酸高温环境中保持稳定的化学结构，具有优异的酸液增稠能力和良好的耐温性，满足强酸、高温等恶劣环境的应用要求。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的，一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂，所述黏弹性表面活性剂的结构式为：



其中，n 为具有 2~8 个碳原子的饱和烷烃，R₁ 为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷烃，R₂、R₃ 均独立为甲基、乙基、氢原子，R₂、R₃ 可相同或不同，X⁻ 为 Cl⁻、Br⁻、F⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、HCOO⁻、CH₃COO⁻ 中的任意一种。

所述的一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂的制备方法，包括以下步骤：

S1：将脂肪酸与有机胺加入反应器中，升温至 160~170℃ 反应 11~13h 停止反应，待反应液冷却至 25~35℃ 后，将其倾倒入冷的丙酮溶液，搅拌并过滤，再用丙酮洗涤过滤固体 2~3 次，冷冻干燥后得到白色固体中间体，其中，有机胺与脂肪酸的摩尔比为 (1.1~1.5): 1；

S2：将所得中间体溶于四氢呋喃中，在 0~5℃ 下滴入金属氢化物的四氢呋喃溶液形成反应液，中间体与金属氢化物的摩尔比为 1: (2.0~2.5)，滴加完毕后升温至 65~85℃ 反应 24~36h，反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、质量浓度 10%~20% 的 NaOH 溶液、去离子水，第一次加入去离子水的作用为使金属氢化物淬灭，然后加 NaOH

溶液除去金属离子，再加去离子水保证金属氢化物完全淬灭，然后过滤，所得滤液干燥后再次过滤，将再次过滤所得滤液除去溶剂得到脂肪胺；

S3: 将脂肪胺与质量浓度 10%~20%的酸液混合并搅拌均匀，使脂肪叔胺质子化，即形成超长链黏弹性表面活性剂，所述酸液的用量为脂肪胺与酸液中氢离子的摩尔比为 1: 2。

所述脂肪酸为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷基脂肪酸中的至少一种或多种的组合。

所述有机胺包括 N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺中的一种或多种的组合。

所述金属氢化物包括 LiAlH_4 、 LiBH_4 或 NaBH_4 中的一种或多种的组合。

所述酸液包括 HCl 溶液、HBr 溶液、HF 溶液、 H_2SO_4 溶液、 H_2CO_3 溶液、HCOOH 溶液、 CH_3COOH 溶液中的一种或多种的组合。

所述反应过程中保持循环水冷却使有机胺回流。

所述的一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂在稠化转向剂中的应用。

将所述黏弹性表面活性剂与质量浓度为 10%~20%的酸液混合，所述质量浓度为 10%~20%的酸液包括 HCl 溶液、HBr 溶液、HF 溶液、 H_2SO_4 溶液、 H_2CO_3 溶液、HCOOH 溶液、 CH_3COOH 溶液中的一种或多种的组合，所述 10%~20%的酸液的用量为使得到的变黏酸液中黏弹性超长链表面活性剂稠化剂的质量浓度为 1%~3%。

本发明的有益效果是：

(1)所述黏弹性表面活性剂作为稠化转向剂不仅具有优异的酸液增稠性能，且耐温性较好。在温度高达 150℃时，基于该表面活性剂的自转向酸的黏度较为稳定且大于 80mPa·s，满足强酸、高温等恶劣环境的应用需求。

(2)所述黏弹性表面活性剂作为稠化转向剂化学结构稳定，即使处于高温强酸性等恶劣环境下也不会发生分解，满足强酸、高温等恶劣环境的应用需求。

(3)所述黏弹性表面活性剂作为稠化转向剂能明显降低酸液与储层岩石的反应速率，达到延长酸化距离、提高酸化作业时间及均匀酸化的目的。

(4)本所述黏弹性表面活性剂作为稠化剂应用于自转向酸时，添加质量浓度为1%即可达到较好的增黏效果，因此经济成本低，利于大规模使用。

(5)所述黏弹性表面活性剂的制备可通过改变脂肪酸、脂肪胺和酸液的种类等实现对黏弹性超长链表面活性剂稠化剂性能的调节。

附图说明

图1是N-(顺-二十二碳-9-烯基-酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺的核磁共振氢谱谱图。

图2是N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺的核磁共振氢谱谱图。

图3是N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的核磁共振氢谱谱图。

图4是N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的质谱谱图。

图5是3.0%N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺硫酸盐在10% H_2SO_4 溶液中在150°C下的流变行为。

图6是1.0%N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐在20%HCl溶液中在150°C下的流变行为。

图7是N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐在150°C下测试黏度后的质谱谱图。

图8是3.0%N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐在20%HCl溶液在150°C下的酸岩反应动力学曲线。

图9是新疆露头岩心进行酸岩反应前后对照图。

图10是N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的黏度在150°C下随酸液中HCl和CaCl₂含量变化曲线。

图11是N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺的核磁共振氢谱谱图。

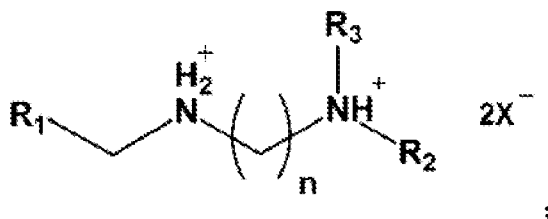
图12是3.0%N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐在10%HCl溶液中在150°C下的流变行为。

具体实施方式

下面将结合实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整的描述。显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本

领域技术人员在没有付出创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例，都属于本发明保护的范围。

参阅图 1-12，一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂，所述黏弹性表面活性剂的结构式为：



其中，n 为具有 2~8 个碳原子的饱和烷烃，R₁ 为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷烃，R₂、R₃ 均独立为甲基、乙基、氢原子，R₂、R₃ 可相同或不同，X⁻ 为 Cl⁻、Br⁻、F⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、HCOO⁻、CH₃COO⁻ 中的任意一种。

所述的一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂的制备方法，包括以下步骤：

S1：将脂肪酸与有机胺加入反应器中，升温至 160~170℃ 反应 11~13h 停止反应，所述反应过程中保持循环水冷却使有机胺回流，待反应液冷却至 25~35℃ 后，将其倾倒入冷的丙酮溶液，搅拌并过滤，再用丙酮洗涤过滤固体 2~3 次，冷冻干燥后得到白色固体中间体。其中，有机胺与脂肪酸的摩尔比为(1.1~1.5)：1。

所述脂肪酸为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷基脂肪酸中的至少一种或多种的组合，所述有机胺包括 N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二乙基-1,3-丙二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺中的一种或多种的组合。

S2：将所得中间体溶于四氢呋喃中，在 0~5℃ 下滴入金属氢化物的四氢呋喃溶液形成反应液，中间体与金属氢化物的摩尔比为 1：(2.0~2.5)，滴加完毕后升温至 65~85℃ 反应 24~36h，反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、质量浓度 10%~20% 的 NaOH 溶液、去离子水。第一次加入去离子水的作用为使金属氢化物淬灭，然后加 NaOH 溶液除去金属离子，再加去离子水保证金属氢化物完全淬灭，然后过滤，所得滤液干燥后再次过滤，将再次过滤所得滤液除去溶剂得到脂肪胺，所述金属氢化物包括 LiAlH₄、LiBH₄ 或 NaBH₄ 中的一种或多种的组合。

S3: 将脂肪胺与质量浓度 10%~20%的酸液混合并搅拌均匀,使脂肪叔胺质子化,即形成超长链黏弹性表面活性剂,所述酸液的用量为脂肪胺与酸液中氢离子(H⁺)的摩尔比为 1:2,所述酸液包括 HCl 溶液、HBr 溶液、HF 溶液、H₂SO₄ 溶液、H₂CO₃ 溶液、HCOOH 溶液、CH₃COOH 溶液中的一种或多种的组合。

所述黏弹性表面活性剂的制备方法可通过改变脂肪酸、有机胺和酸液的种类等,实现对黏弹性超长链表面活性剂稠化剂性能的调节。

所述的一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂在稠化转向剂中的应用。

将所述黏弹性表面活性剂与质量浓度为 10%~20%的酸液混合,所述质量浓度为 10%~20%的酸液包括 HCl 溶液、HBr 溶液、HF 溶液、H₂SO₄ 溶液、H₂CO₃ 溶液、HCOOH 溶液、CH₃COOH 溶液中的一种或多种的组合,使得到的变黏酸液中黏弹性超长链表面活性剂稠化剂的质量浓度为 1%~3%。

所述黏弹性表面活性剂作为稠化剂应用于自转向酸时,添加质量浓度为 1%即可达到较好的增黏效果,因此经济成本低,利于大规模使用。

所述黏弹性表面活性剂作为稠化转向剂不仅具有优异的酸液增稠性能,且耐温性较好,在温度高达 150℃时,基于该表面活性剂的自转向酸的黏度较为稳定且大于 80mPa·s,可满足强酸、高温等恶劣环境的应用需求。

以下结合典型实施例分析该黏弹性表面活性剂作为稠化转向剂的耐强酸、耐高温等性能:

实施例一

(1)称取 16.92g(0.05mol)顺二十二碳-13-烯酸(俗名“芥酸”)和 7.66g(0.075mol)N,N-二甲基丙二胺(n=2, R₂, R₃ 为甲基)加入三口反应烧瓶,逐渐升温至 160℃。反应 11h 后停止反应,待溶液冷却至室温将其转移至丙酮溶液中,搅拌并过滤,冷冻干燥,即得到白色粉末固体,即为 N-(顺-二十二碳-9-烯基-酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺,其结构表征见核磁氢谱谱图(图 1),化合物中各质子峰的化学位移已在谱图中找到归属,且各质子共振峰积分面积比值与理论值之间吻合较好,表明该化合物已成功合成。

(2)将所得 N-(顺-二十二碳-9-烯基-酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺加入到 500mL 圆底烧瓶中,加入 100mL 四氢呋喃溶解,待完全溶解后降温至 0℃,逐滴加入 LiAlH₄ 的四氢呋喃溶液,其中 N-(顺-二十二碳-9-烯基-酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与金属氢化物的

摩尔比为 1: 2.5, 滴加完毕后升温至 85°C 反应 24h, 反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、10%NaOH 溶液、去离子水将反应淬灭, 然后过滤反应液, 滤液用无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 将滤液旋转蒸发除去溶剂, 得到 N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺, 其结构表征见核磁共振氢谱谱图(图 2), 化合物中各质子峰的化学位移已在谱图中找到归属, 且各质子共振峰积分面积比值与理论值之间吻合较好, 表明该化合物已成功合成。

(3)耐温及耐剪切性能测试: 将 N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺分别与质量浓度 10% H_2SO_4 、20%HCl 溶液混合。其中 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与 10% H_2SO_4 、20%HCl 中 H^+ 摩尔比为 1: 2。50°C 搅拌 24h 至均匀, 得到 N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺硫酸盐、N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐(其中, N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的结构表征见图 3 的核磁共振氢谱谱图和图 4 的质谱谱图)。再将其别与质量浓度 15% H_2SO_4 、10%HCl 溶液混合, 即可分别得到 N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺硫酸盐和 N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的自转向酸, 其中酸液用量使得 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺硫酸盐、N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的浓度分别为 3%和 1%。通过哈克流变仪及其所配套的 PZ39 转子/转筒系统进行测试酸液体系在不同温度下的黏度。在剪切速率为 $170s^{-1}$ 下测量所得自转向酸液黏度随温度、时间的变化关系, 结果见图 5 和图 6。可以发现, 当温度稳定在 150°C 时, 酸液黏度较为稳定且均大于 80mPa·s, 表明本实施例所得超长链黏弹性表面活性剂作为稠化剂具有良好的耐温性、耐剪切性。测试结束后将酸液回收, 所得酸液与测试前外观一致, 均为无色透明, 冷冻干燥后对其进行质谱表征(图 7), 谱图中找到 $m/z=409.47(M+H^+)$, 理论值为 409.45, 证明本实施例所制备的超长链表面活性剂在高温强酸环境下化学结构稳定, 未发生分解变质。

(4)酸岩反应动力学测试: 将 N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与质量浓度 20%HCl 溶液混合, 50°C 搅拌 24h 至均匀, 得到 N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的自转向酸。选取横截面积为 $4.9cm^2$ 的新疆露头岩心, 通过旋转圆盘反应仪测试酸岩反应动力学。设定温度为 150°C, 压力 7.5MPa, 转速 500r/min。结果发现, 自转向酸的反应速率常数 $K=7.4\times 10^{-6} (mol\cdot L)^{-m}\cdot mol/(cm^2\cdot s)$, 低于对照组(20%

HCl)的反应速率常数 $K=3.5 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L})^{-\text{m}} \cdot \text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ (图 8), 表明本实施例以黏弹性超长链表面活性剂为稠化转向剂的自转向酸酸液具有良好的缓速性能, 能有效延长酸化作用时间。观测测试后的岩心样品, 相比于 20% HCl 腐蚀的岩心, 本实施例所得黏弹性超长链表面活性剂作为稠化转向剂的自转向酸酸液酸化岩心外观均匀、平整, 无明显坑蚀, 证明其具有均匀酸化能力。具体如图 9 所示, 其中 A 为测试前的岩心, B 为与 N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的 20% HCl 溶液反应后的岩心, C 为与 20% HCl 反应后的岩心。

(5)转向能力测试: 为了测量转向酸在储层内黏度变化趋势, 计算了不同时刻酸岩反应中 HCl 和 CaCl_2 的浓度。配制了一系列 HCl 和 CaCl_2 的混合溶液, 将 N-(顺-二十二碳-9-烯基-胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与上述 HCl 和 CaCl_2 溶液混合, 50°C 搅拌 24h 至均匀。通过安东帕流变仪及其所配套的 PR170/XL 转子/转筒系统对其转向能力进行测试, 设定温度为 150°C , 剪切速率为 170s^{-1} , 压力为 1MPa, 测试不同时刻的自转向酸黏度值。结果发现, 基于 N-(顺-二十二碳-9-烯基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的自转向酸黏度随着 HCl 浓度值的减少、 Ca^{2+} 离子浓度增加呈现先增大后减小的趋势(图 10), 表明本实施例以超长链黏弹性表面活性剂为稠化转向剂的自转向酸酸液具有良好的转向性能, 能实现对目标储层均匀酸化的目的。

由实施例一可知, 所述表面活性剂作为稠液转向剂化学结构稳定, 即使处于高温强酸性等恶劣环境下也不会发生分解, 可满足强酸、高温等恶劣环境的应用需求; 所述表面活性剂作为稠液转向剂能明显降低酸液与地层岩石的反应速率, 达到延长酸化距离, 提高酸化作业时间及均匀酸化的目的。

实施例二

(1)称取 14.22g(0.05mol)十八烷酸(俗名“硬脂酸”)和 5.61g(0.055mol)N,N-二甲基丙二胺($n=2$, R_2 , R_3 为甲基)加入三口反应烧瓶, 逐渐升温至 170°C 。反应 13h 后停止反应, 待溶液冷却至室温将其转移至丙酮溶液中, 搅拌并过滤, 冷冻干燥, 即得到白色粉末固体, 即为 N-(十八烷基酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺。

(2)将所得 N-(十八烷基酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺加入到 500mL 圆底烧瓶中, 加入 100mL 四氢呋喃溶解, 待完全溶解后降温至 5°C , 逐滴加入 LiAlH_4 的四氢呋喃溶液, 其中 N-(十八烷基酰胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与金属氢化物的摩尔比为 1: 2, 滴加完

毕后升温至 65℃反应 36h，反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、10%NaOH 溶液、去离子水将反应淬灭，然后过滤反应液，滤液用无水 MgSO₄ 干燥，过滤，将滤液旋转蒸发除去溶剂，得到 N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺，其结构表征见核磁共振氢谱谱图(图 11)，化合物中各质子峰的化学位移已在谱图中找到归属，且各质子共振峰积分面积比值与理论值之间吻合较好，表明该化合物已成功合成。

(3)将 N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与质量浓度 10%HCl 溶液混合，其中 N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺与 10%HCl 中 H⁺ 摩尔比为 1: 2，50℃搅拌 24h 至均匀，得到 N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐。再将其与质量浓度 10% HCl 溶液混合，即可得到 N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的自转向酸，其中酸液用量使得 N-(十八烷基胺基丙基)-N,N-二甲基叔胺盐酸盐的浓度为 3%。通过安东帕流变仪及其所配套的 PR170/XL 转子/转筒系统进行测试酸液体系在不同温度下的黏度。在剪切速率为 170s⁻¹ 下测量所得自转向酸液黏度随温度、时间的变化关系，结果见图 12。可以发现，当温度稳定在 150℃时，酸液的黏度较为稳定且均大于 20mPa·s，表明本实施例所得黏弹性超长链表面活性剂作为稠化剂具有良好的耐温性。

实施例三

(1)称取 21.23g(0.05mol)正二十八酸(俗名“褐煤酸”)和 9.76g(0.075mol)N,N-二乙基丙二胺(n=2, R₂, R₃ 为乙基)加入三口反应烧瓶，逐渐升温至 160℃。反应 11h 后停止反应，待溶液冷却至室温将其转移至丙酮溶液中，搅拌并过滤，冷冻干燥，即得到白色粉末固体，即为 N-(二十八烷基酰胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺。

(2)将所得 N-(二十八烷基酰胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺加入到 500mL 圆底烧瓶中，加入 100mL 四氢呋喃溶解，待完全溶解后降温至 0℃，逐滴加入 NaBH₄ 的四氢呋喃溶液，其中 N-(二十八烷基酰胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺与 NaBH₄ 的摩尔比为 1: 2，滴加完毕后升温至 80℃反应 36h，反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、质量浓度 15%NaOH 溶液、去离子水将反应淬灭，然后过滤反应液，滤液用无水 MgSO₄ 干燥，过滤，将滤液旋转蒸发除去溶剂，得到 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺。

(3)将 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺分别与质量浓度 15%H₂SO₄、10% HCl 溶液混合，其中 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺与 15%H₂SO₄、10%HCl 中 H⁺ 摩尔比为 1: 2。50℃搅拌 24h 至均匀，即可得到 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-

二乙基叔胺硫酸盐、N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺盐酸盐。再将其别与质量浓度 15% H_2SO_4 、10% HCl 溶液混合,即可分别得到基于 N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺硫酸盐、N-(二十八烷基胺基丙基)-N,N-二乙基叔胺盐酸盐自转向酸。

实施例四

(1)称取 18.33g(0.05mol)顺-15-二十四碳烯酸(俗名“神经酸”)和 7.21g(0.055mol)辛二胺($n=8$, R_2 , R_3 为氢原子)加入三口反应烧瓶,逐渐升温至 165°C 。反应 12h 后停止反应,待溶液冷却至室温将其转移至丙酮溶液中,搅拌并过滤,冷冻干燥,即得到白色粉末固体,即为 N-(顺-二十四碳-15-烯基-酰胺基辛基)胺。

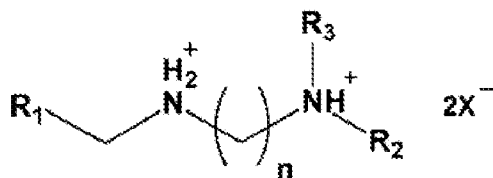
(2)将所得 N-(顺-二十四碳-15-烯基-酰胺基辛基)胺加入到 500mL 圆底烧瓶中,加入 100mL 四氢呋喃溶解,待完全溶解后降温至 0°C ,逐滴加入 LiBH_4 的四氢呋喃溶液,其中 N-(顺-二十四碳-15-烯基-酰胺基辛基)胺与 LiBH_4 的摩尔比为 1: 2,滴加完毕后升温至 80°C 反应 36h,反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、15% NaOH 溶液、去离子水将反应淬灭,然后过滤反应液,滤液用无水 MgSO_4 干燥,过滤,将滤液旋转蒸发除去溶剂,得到 N-(顺-二十四碳-15-烯基-胺基辛基)胺。

(3)将 N-(顺-二十四碳-15-烯基-胺基辛基)胺与质量浓度 10% CH_3COOH 溶液混合,其中 N-(顺-二十四碳-15-烯基-胺基辛基)胺与 10% CH_3COOH 中 H^+ 摩尔比为 1: 2。 50°C 搅拌 24h 至均匀,即可得到 N-(顺-二十四碳-15-烯基-胺基辛基)胺醋酸盐。再将其与质量浓度 10% CH_3COOH 溶液混合,即可得到基于 N-(顺-二十四碳-15-烯基-胺基辛基)胺醋酸盐的自转向酸。

以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当理解本发明并非局限于本文所披露的形式,不应看作是对其他实施例的排除,而可用于各种其它组合、修改和环境,并能够在本文所述构想范围内,通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离本发明的精神和范围,则都应在本发明所附权利要求的保护范围内。

权利要求书

1.一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂，其特征在于，所述黏弹性表面活性剂的结构式为：



其中，n 为具有 2~8 个碳原子的饱和烷烃，R1 为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷烃，R₂、R₃ 均独立为甲基、乙基、氢原子，R₂、R₃ 可相同或不同，X⁻ 为 Cl⁻、Br⁻、F⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、HCOO⁻、CH₃COO⁻ 中的任意一种。

2.根据权利要求 1 所述的一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1: 将脂肪酸与有机胺加入反应器中，升温至 160~170℃ 反应 11~13h 停止反应，待反应液冷却至 25~35℃ 后，将其倾倒入冷的丙酮溶液，搅拌并过滤，再用丙酮洗涤过滤固体 2~3 次，冷冻干燥后得到白色固体中间体；其中，有机胺与脂肪酸的摩尔比为 (1.1~1.5): 1；

S2: 将所得中间体溶于四氢呋喃中，在 0~5℃ 下滴入金属氢化物的四氢呋喃溶液，中间体与金属氢化物的摩尔比为 1: (2.0~2.5)，滴加完毕后升温至 65~85℃ 反应 24~36h，反应结束后向所得反应液中依次加入去离子水、质量浓度 10%~20% 的 NaOH 溶液、去离子水；第一次加入去离子水使金属氢化物淬灭，然后加所述的 NaOH 溶液除去金属离子，再加入去离子水保证金属氢化物完全淬灭，然后过滤，所得滤液干燥后再次过滤，将再次过滤所得滤液除去溶剂得到脂肪胺；

S3: 将脂肪胺与质量浓度 10%~20% 的酸液混合并搅拌均匀，使脂肪叔胺质子化，即形成超长链黏弹性表面活性剂，所述酸液的用量为脂肪胺与酸液中氢离子的摩尔比为 1: 2。

3.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：所述脂肪酸为具有 18~28 个碳原子的饱和或不饱和烷基脂肪酸中的至少一种或多种的组合。

4.根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：所述有机胺包括 N,N-二甲基乙二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、N,N-二甲基-1,4-丁二胺、N,N-二乙基乙二胺、N,N-二乙

基-1,3-丙二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺中的一种或多种的组合。

5.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述金属氢化物包括 LiAlH_4 、 LiBH_4 或 NaBH_4 中的一种或多种的组合。

6.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述酸液包括 HCl 溶液、 HBr 溶液、 HF 溶液、 H_2SO_4 溶液、 H_2CO_3 溶液、 HCOOH 溶液、 CH_3COOH 溶液中的一种或多种的组合。

7.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述反应过程中保持循环水冷却使有机胺回流。

8.根据权利要求1所述的一种用于高温自转向酸的黏弹性表面活性剂在稠化转向剂中的应用。

9.根据权利要求8所述的应用,其特征在于:将所述黏弹性表面活性剂与质量浓度为10%~20%的酸液混合,所述质量浓度为10%~20%的酸液包括 HCl 溶液、 HBr 溶液、 HF 溶液、 H_2SO_4 溶液、 H_2CO_3 溶液、 HCOOH 溶液、 CH_3COOH 溶液中的一种或多种的组合,所述10%~20%的酸液的用量为使得到的变黏酸液中黏弹性超长链表面活性剂稠化剂的质量浓度为1%~3%。

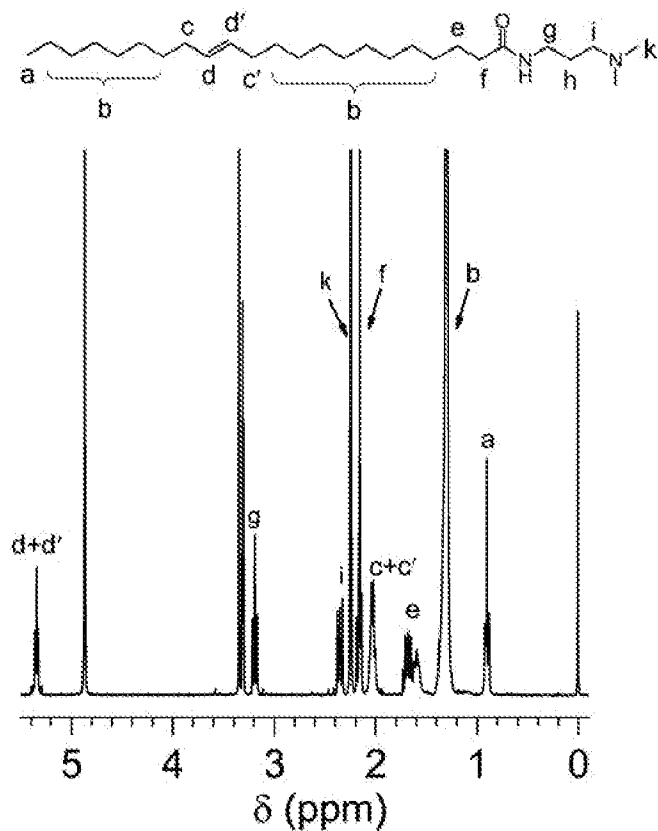


图 1

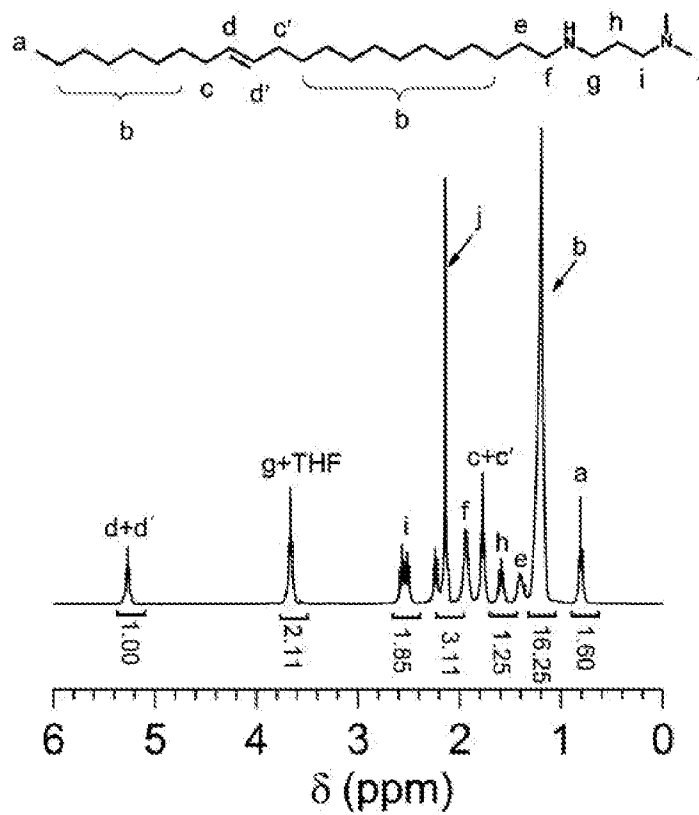


图 2

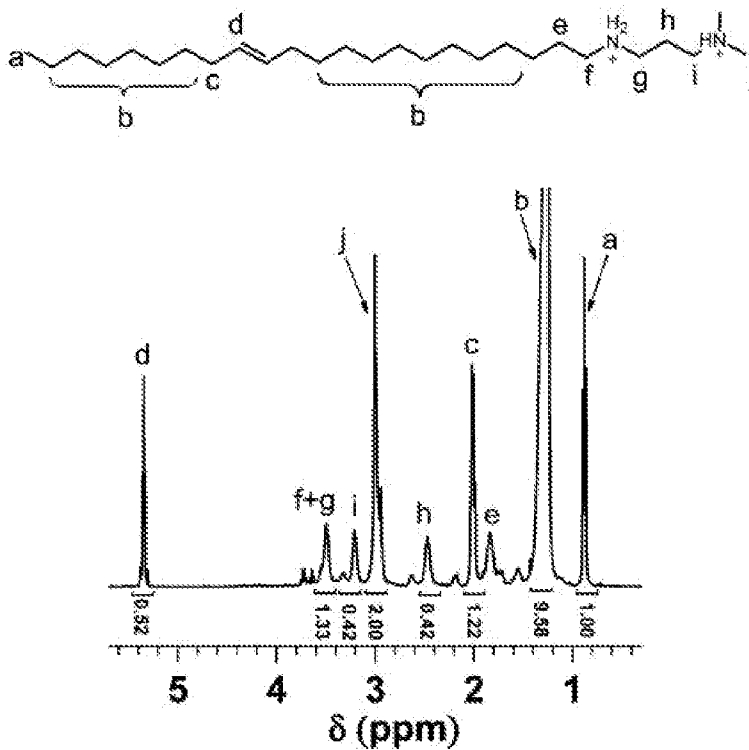


图 3

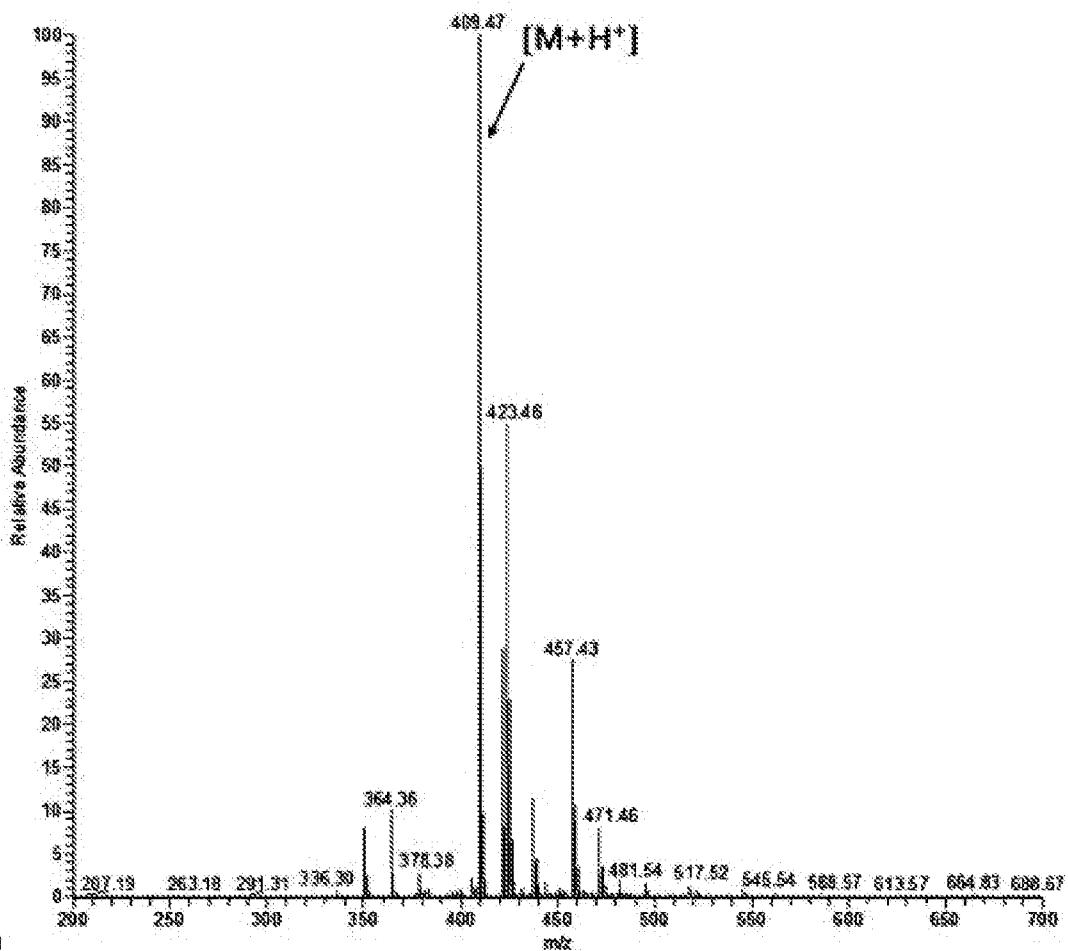


图 4

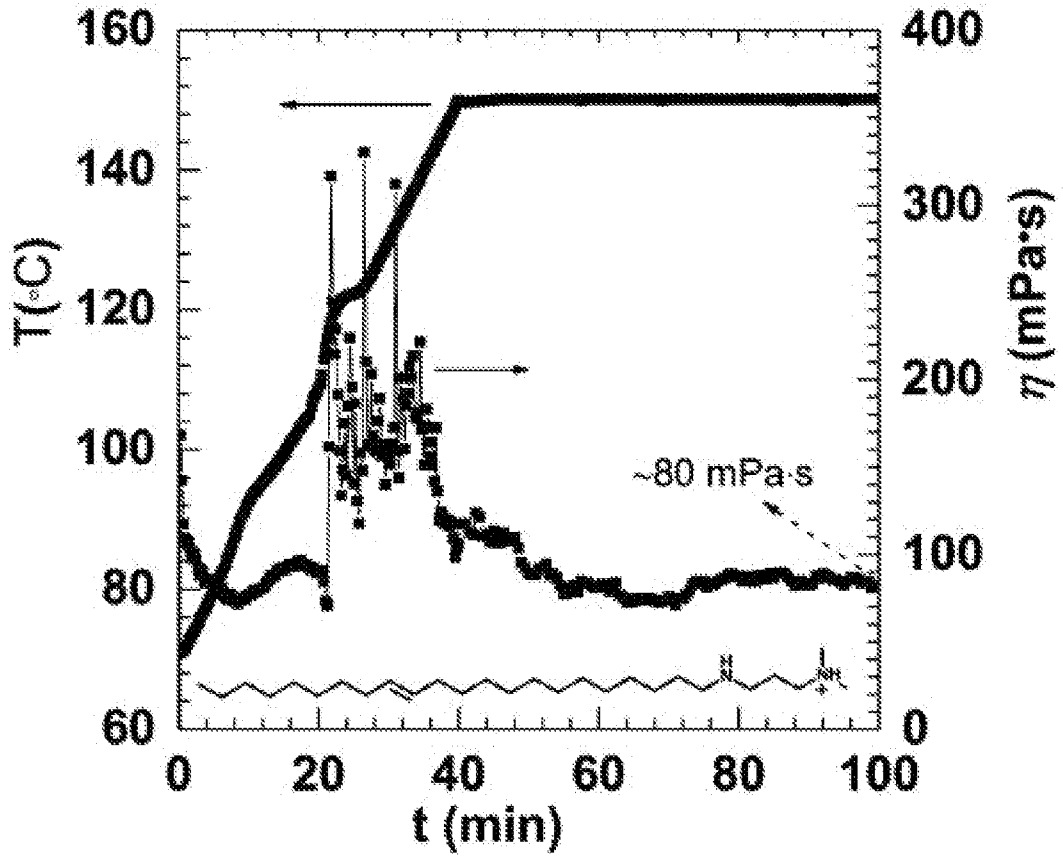


图 5

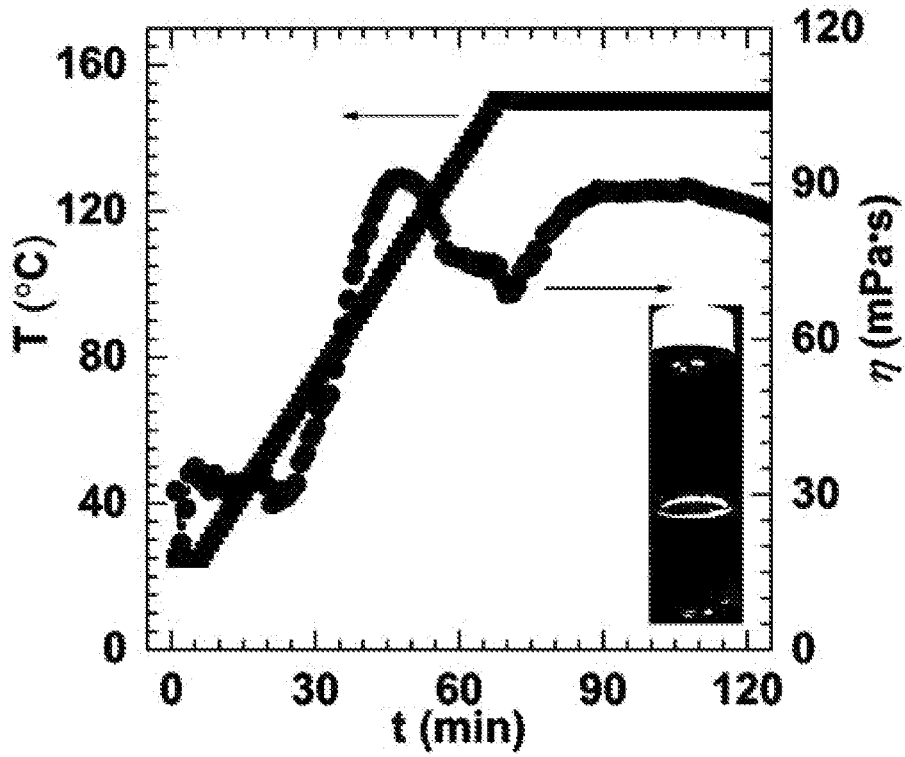


图 6

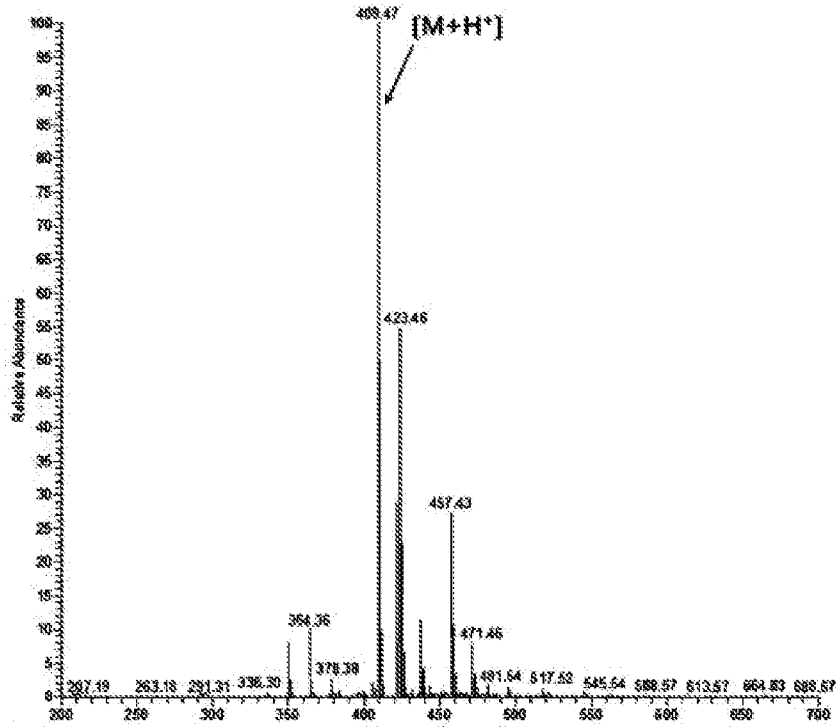


图 7

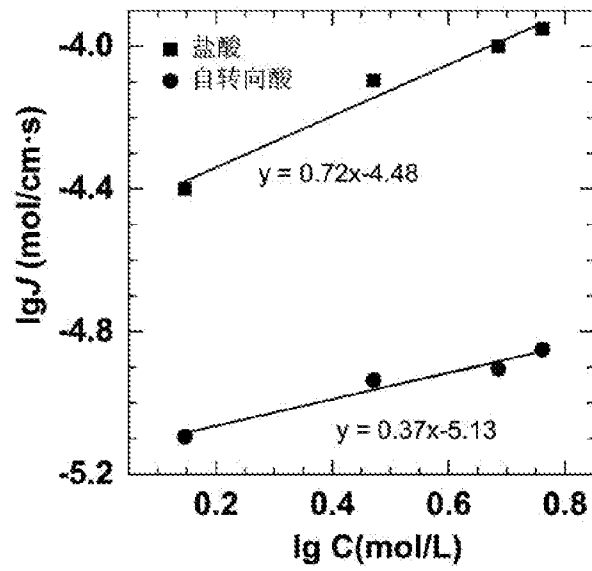


图 8

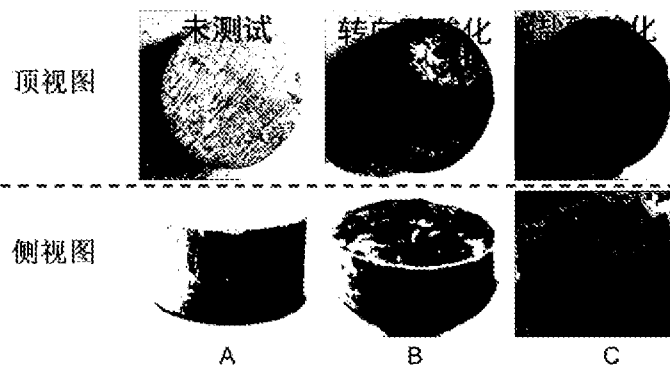


图 9

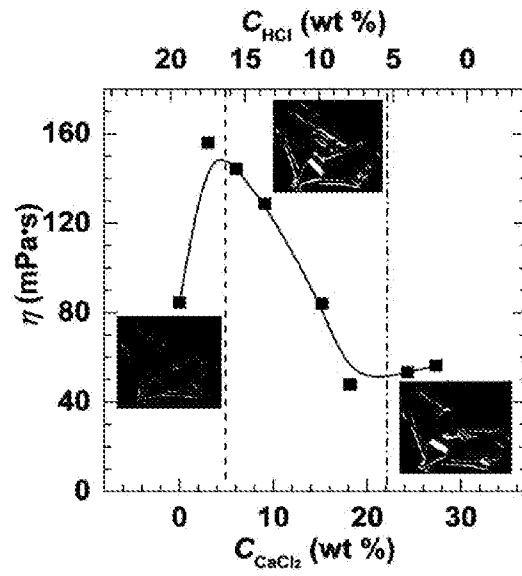


图 10

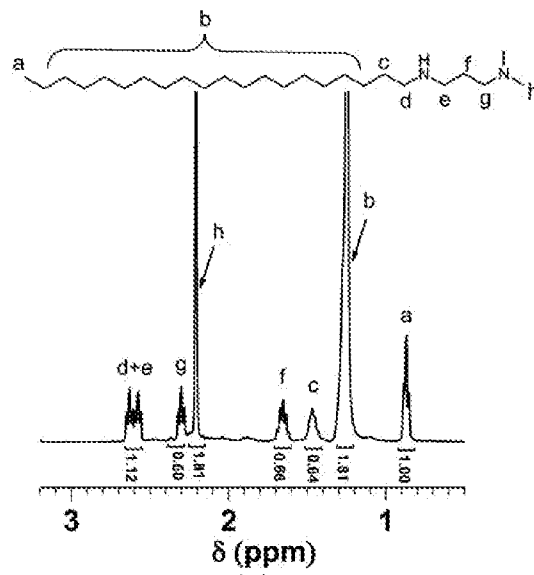


图 11

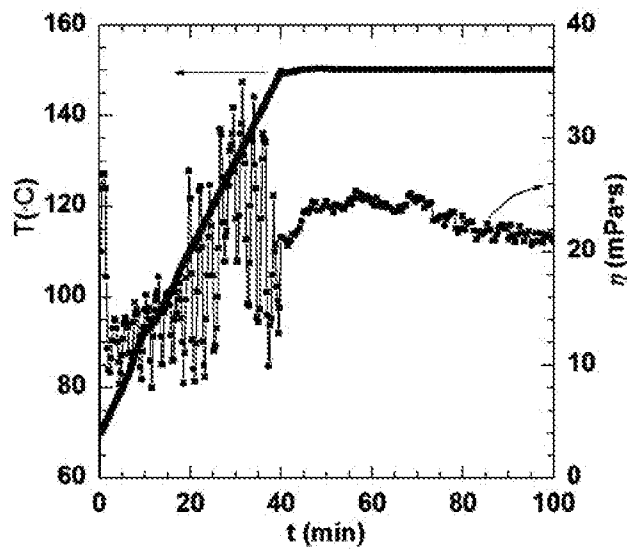


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/087290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09K 8/60(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K8/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cnabs, cntxt, ven: 冯玉军 or 王骥 or 殷鸿尧, 四川大学, 表面活性剂, 二十二碳 or 十八烷酸 or 十八酸 or 十八碳烷酸 or 硬脂酸 or 二十八酸 or 二十八碳酸 or 二十八烷酸 or 二十八碳烷酸 or 褐煤酸 or 二十四碳 or 神经酸 or 鲨油酸, 二胺, surfactant?, viscoelastic, fatty w acid?, biamine, diamine, amine		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109486476 A (SICHUAN UNIVERSITY) 19 March 2019 (2019-03-19) see claims 1-9	1-9
X	CN 107088385 A (SICHUAN UNIVERSITY) 25 August 2017 (2017-08-25) see claims 1, 9 and 10, and embodiment 1	1-9
A	CN 101798274 A (GEOLOGIC SCIENCE INSTITUTE OF SINOPEC SHENGLI OILFIELD CO., LTD.) 11 August 2010 (2010-08-11) see entire document	1-9
A	CN 102585797 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 012) 7.8. (012) -78) see entire document	1-9
A	WO 2017174424 A1 (RHODIA OPERATIONS) 12 October 2017 (2017-10-12) see entire document	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 July 2019		Date of mailing of the international search report 17 July 2019
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2019/087290

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109486476	A	19 March 2019	None			
CN	107088385	A	25 August 2017	CN	107088385	B	15 February 2019
CN	101798274	A	11 August 2010	CN	101798274	B	18 September 2013
CN	102585797	A	18 July 2012	CN	102585797	B	13 March 2013
WO	2017174424	A1	12 October 2017	US	2019153298	A1	23 May 2019
				CN	109072061	A	21 December 2018

<p>A. 主题的分类 C09K 8/60 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09K8/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) cnabs, cntxt, ven:冯玉军 or 王骥 or 殷鸿尧, 四川大学, 表面活性剂, 二十二碳 or 十八烷酸 or 十八酸 or 十八碳烷酸 or 硬脂酸 or 二十八酸 or 二十八碳酸 or 二十八烷酸 or 二十八碳烷酸 or 褐煤酸 or 二十四碳 or 神经酸 or 鲨油酸, 二胺, surfactant?, viscoelastic, fatty w acid?, biamine, diamine, amine</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109486476 A (四川大学) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 参见权利要求1-9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107088385 A (四川大学) 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25) 参见权利要求1、9、10及实施例1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101798274 A (中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 参见全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102585797 A (西南石油大学) 012) 7.8. (012) - 78) 参见全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017174424 A1 (RHODIA OPERATIONS) 2017年 10月 12日 (2017 - 10 - 12) 参见全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109486476 A (四川大学) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 参见权利要求1-9	1-9	X	CN 107088385 A (四川大学) 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25) 参见权利要求1、9、10及实施例1	1-9	A	CN 101798274 A (中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 参见全文	1-9	A	CN 102585797 A (西南石油大学) 012) 7.8. (012) - 78) 参见全文	1-9	A	WO 2017174424 A1 (RHODIA OPERATIONS) 2017年 10月 12日 (2017 - 10 - 12) 参见全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 109486476 A (四川大学) 2019年 3月 19日 (2019 - 03 - 19) 参见权利要求1-9	1-9																		
X	CN 107088385 A (四川大学) 2017年 8月 25日 (2017 - 08 - 25) 参见权利要求1、9、10及实施例1	1-9																		
A	CN 101798274 A (中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院) 2010年 8月 11日 (2010 - 08 - 11) 参见全文	1-9																		
A	CN 102585797 A (西南石油大学) 012) 7.8. (012) - 78) 参见全文	1-9																		
A	WO 2017174424 A1 (RHODIA OPERATIONS) 2017年 10月 12日 (2017 - 10 - 12) 参见全文	1-9																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 7月 3日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 7月 17日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员 霍艳丽 电话号码 62084553</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/087290

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109486476	A	2019年 3月 19日	无			
CN	107088385	A	2017年 8月 25日	CN	107088385	B	2019年 2月 15日
CN	101798274	A	2010年 8月 11日	CN	101798274	B	2013年 9月 18日
CN	102585797	A	2012年 7月 18日	CN	102585797	B	2013年 3月 13日
WO	2017174424	A1	2017年 10月 12日	US	2019153298	A1	2019年 5月 23日
				CN	109072061	A	2018年 12月 21日