



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102348838 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 17

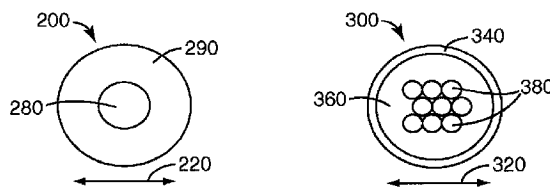
(21) 申请号 200980156876. 2
 (22) 申请日 2009. 12. 21
 (30) 优先权数据
 61/140, 360 2008. 12. 23 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2011. 08. 16
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2009/068915 2009. 12. 21
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02010/075248 EN 2010. 07. 01
 (73) 专利权人 3M 创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
 (72) 发明人 迈克尔·R·贝里甘
 詹姆斯·G·卡尔森
 迈克尔·D·克兰德尔
 克莱顿·A·乔治
 伊格内修斯·A·卡多马 吴永康
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 张爽 樊卫民

(51) Int. Cl.
D01F 8/04 (2006. 01)
D06M 15/55 (2006. 01)
C09K 8/70 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 JP 特开 2001-98427 A, 2001. 04. 10,
 JP 特开 2003-193332 A, 2003. 07. 09,
 EP 0265221 A1, 1988. 04. 27,
 CN 1141843 A, 1997. 02. 05,
 审查员 赵雅飞

权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称
 可固化纤维和包含该纤维的组合物 ; 处理地
 下地层的方法

(57) 摘要
 本发明公开了纤维, 其包含软化温度为最高
 至 120℃ 的第一热塑性组合物和包含可固化树
 脂。本发明还公开了包含多根纤维的组合物, 其中
 所述纤维中的一些包含软化温度为最高至 120℃
 的第一热塑性组合物并且所述纤维中的一些包含
 可固化树脂。所述纤维具有至少 2 : 1 的纵横比
 和最多至 60 微米的最大横截面尺寸。还公开了含
 有所述纤维的流体组合物和使用所述纤维接触地
 下地层的方法。



1. 一种纤维,其包含芯和围绕所述芯的外皮,其中所述芯包含熔点为至少 140°C 的第二热塑性组合物,并且其中所述外皮包含如下物质的掺和物:

第一热塑性组合物;和
可固化树脂;

其中所述掺和物的软化温度为最高至 120°C,其中所述纤维的纵横比为至少 10:1,并且其中所述纤维的最大横截面尺寸为最多至 60 微米,其中所述第一热塑性组合物包含以下物质中的至少一种:乙烯-乙烯醇共聚物、至少部分中和的乙烯-甲基丙烯酸或乙烯-丙烯酸共聚物、聚氨酯、聚甲醛、聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酯、聚酰胺、苯氧基树脂、乙烯基树脂或丙烯酸类树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述第一热塑性组合物包括具有能与可固化树脂反应或引起可固化树脂均聚的官能团的热塑性材料。

3. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中所述第二热塑性组合物包含以下物质中的至少一种:乙烯-乙烯醇共聚物、聚酰胺、聚甲醛、聚丙烯、聚酯、聚氨酯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚醚酮或聚碳酸酯。

4. 一种组合物,其包含多根根据任何前述权利要求所述的纤维。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述纤维中的至少一些包含至少一种表面施加的表面活性剂或聚合物型分散剂。

6. 根据权利要求 4 所述的组合物,其还具有以下特征中的至少一种:

其中当所述多根纤维在去离子水中的 5 重量%混合物在高压釜中 145°C 下加热四个小时时,小于 50 体积%的所述多根纤维发生溶解或崩解中的至少一种情况,并且小于 50 体积%的所述第一热塑性组合物和所述可固化树脂发生溶解或崩解中的至少一种情况;或

其中当所述多根纤维在煤油中的 2% 重量体积比的混合物在氮气下 145°C 加热 24 个小时时,小于 50 体积%的所述多根纤维发生溶解或崩解中的至少一种情况,并且小于 50 体积%的所述第一热塑性组合物和所述可固化树脂发生溶解或崩解中的至少一种情况。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维,其中所述第一热塑性组合物的软化温度与所述可固化树脂的固化起始温度相差在 20°C 以内。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维,其中所述第一热塑性组合物包括聚氨酯或者乙烯-甲基丙烯酸共聚物或者乙烯-丙烯酸共聚物。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的纤维,其中所述可固化树脂包括以下物质中的至少一种:环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、异氰酸酯树脂、苯氧基树脂、乙烯树脂、乙烯基醚树脂或硅烷树脂。

10. 根据权利要求 9 所述的纤维,其中所述可固化树脂包括固体环氧树脂。

11. 根据权利要求 1 或 3 所述的纤维,其中所述第一热塑性组合物包括固化剂。

12. 根据权利要求 4 所述的组合物,还包括流体,其中多个所述的纤维分散在所述流体中,并且其中所述组合物任选还包括分散在所述流体中的支撑剂。

13. 一种包含分散于流体中的多根纤维的组合物,其中所述多根纤维包括:

热塑性纤维,其包含软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物,其中每根热塑性纤维独立地具有至少 10:1 的纵横比和最多至 60 微米的最大横截面尺寸;和

可固化纤维,其包含可固化树脂,其中每根可固化纤维独立地具有至少 10:1 的纵横比

和最多至 60 微米的最大横截面尺寸，

所述热塑性纤维和所述可固化纤维各自构成所述多根纤维的一部分，并且
其中所述组合物任选地还包含分散于所述流体中的支撑剂。

14. 一种组合物，其包含分散于流体中的多根纤维，其中所述多根纤维包括含有软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物和可固化树脂的纤维，所述第一热塑性组合物和所述可固化树脂各自形成所述纤维的一部分，其中所述纤维的纵横比为至少 10:1，其中所述纤维的最大横截面尺寸最多至 60 微米，其中所述组合物任选还包含分散于所述流体中的支撑剂。

15. 一种处理地下地层的方法，所述方法包括：

将根据权利要求 12、13 或 14 所述的组合物注入到贯穿所述地下地层的井筒中；
使所述第一热塑性组合物暴露于高于所述软化温度的至少一个温度；和
至少部分地固化所述可固化树脂。

可固化纤维和包含该纤维的组合物 ;处理地下地层的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求美国临时专利申请 No. 61/140360 (2008 年 12 月 23 日提交) 的权利, 该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 已知有各种各样的多部件纤维。例子包括具有覆盖较高熔点“芯”的低温熔化或软化外皮的纤维。多部件结构可用于(例如)纤维粘结, 其中外皮(例如当熔化或软化时)起到芯粘结剂作用。

[0004] 在石油和天然气工业中, 有时用液压式压裂能提高油和 / 或气的生产, 液压式压裂涉及将粘稠压裂液或泡沫以高压注入到地下井中以形成断裂。随着断裂形成, 流体或泡沫中的颗粒物质(称为“支撑药剂”或“支撑剂”)的浆液被带入该断裂中。在压力释放时, 支撑剂形成聚集体(pack), 该块体起到保持这些断裂开放的作用, 从而在地层中提供高度传导性沟槽。

[0005] 在清理操作期间或在从油井中生产期间, 液压式压裂 - 断裂支撑方法的功效可能因非希望的支撑剂传送而受阻碍。支撑剂传送(也称为回流)可能限制井筒内的流动, 增加流体摩擦, 并且污染所产生的流体, 因此是不可取的。

[0006] 已采用了若干不同方法来解决回流问题。已将某些纤维与支撑剂联合使用以回流控制, 并且已对修改支撑剂几何形状进行了研究, 包括纵横比和粒度分布的修改。已使用了树脂涂覆的支撑剂。树脂涂覆的支撑剂预期会在井下彼此附着以形成一体化支撑剂块。已使用了不同类型的树脂涂层, 包括热固性树脂(如环氧或酚醛树脂)和热塑性弹性体(如丙烯酸类树脂)。树脂涂覆的支撑剂用于支撑剂回流控制的缺点是支撑剂存在潜在过早固化, 并且它们与水力压裂液组分(如破碎剂)的所需相容性构成挑战。

[0007] 尽管回流控制技术有所进步, 但仍需要另外的回流控制选择。

发明内容

[0008] 本发明提供(例如)纤维和包含多根纤维的组合物。纤维和组合物包含软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物和可固化树脂。本文所公开的纤维和组合物可用于(例如)在油气井筒和储层中提供回流控制。

[0009] 在一个方面, 本发明提供纤维, 其包含软化温度最高至 120°C (在一些实施例中, 最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C、或 70°C, 或者在 60°C 到 80°C 的范围内) 的第一热塑性组合物和可固化树脂, 该第一热塑性组合物和该可固化树脂各自形成该纤维的一部分, 其中该纤维具有至少 2 : 1 的纵横比, 并且其中该纤维具有最多至 60 微米(在一些实施例中, 最多至 50 微米、40 微米、或 30 微米; 在一些实施例中, 在 10 微米至 50 微米的范围内) 的最大横截面尺寸。

[0010] 本文所述纤维的示例性实施例包括那些具有芯和外表面的纤维, 该芯包含第一热塑性组合物。在这些实施例的一些中, 例如, 可固化树脂在外表面的至少一部分上暴露。在

一些实施例中,例如,纤维包括:芯,其包含第一热塑性组合物;和外皮,其包含围绕该芯的可固化树脂。在这些实施例的一些中,外皮还包含固化剂。

[0011] 在一些实施例中,根据本发明的纤维包含芯和围绕该芯的外皮,其中该芯包含熔点至少 140°C (在一些实施例中,至少 150°C;在一些实施例中,在 140°C 到 260°C 的范围内)的第二热塑性组合物,并且其中该外皮包含软化点不大于 120°C 的第一热塑性组合物和可固化树脂。

[0012] 在另一方面,本发明提供一种组合物,其包含多根根据上述实施例中任一者的纤维。

[0013] 在另一方面,本发明提供一种包含多根纤维的组合物,所述纤维包括:

[0014] 热塑性纤维,其包含软化温度最高至 120°C (在一些实施例中,最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C、或 70°C,或者在 60°C 到 80°C 的范围内)的第一热塑性组合物,其中每根热塑性纤维独立地具有至少 2:1 的纵横比和最多至 60 微米 (在一些实施例中,最多至 50 微米、40 微米、或 30 微米;在一些实施例中,在 10 微米至 50 微米的范围内)的最大横截面尺寸;和

[0015] 可固化纤维,其包含可固化树脂,其中每根可固化纤维独立地具有至少 2:1 的纵横比和最多至 60 微米 (在一些实施例中,最多至 50 微米、40 微米、或 30 微米;在一些实施例中,在 10 微米至 50 微米的范围内)的最大横截面尺寸,该热塑性纤维和该可固化纤维各自形成该多根纤维的一部分。

[0016] 在根据本发明的组合物的一些实施例中,每根热塑性纤维和每根可固化纤维具有芯和围绕该芯的外皮,其中每个芯独立地包含熔点为至少 140°C (在一些实施例中,至少 150°C;在一些实施例中,在 140°C 到 260°C 的范围内)的第二热塑性组合物,其中热塑性纤维的外皮包含第一热塑性组合物,并且其中可固化纤维的外皮包含可固化树脂。

[0017] 在一些实施例中,本文所公开的该组合物还包含流体,其中该多根纤维分散于该流体中。在这些实施例的一些中,该组合物还包含分散于流体中的支撑剂。

[0018] 另一方面,本发明提供处理地下地层的方法,所述方法包括:

[0019] 将本文所述流体组合物注入到贯穿地下地层的井筒内;

[0020] 使所述第一热塑性组合物暴露于高于所述软化点的至少一个温度;和

[0021] 至少部分地固化可固化树脂。在一些实施例中,使第一热塑性组合物暴露于高于软化点的至少一个温度和至少部分地固化可固化树脂是在注入流体组合物之后进行。

[0022] 本文所述纤维可用于(例如)控制井筒和贮存器中的固体迁移(如支撑剂回流控制)。所述纤维对于(例如)在注入和置入井筒过程中保持支撑剂分布以及提供在裂缝中更均匀的支撑剂分布也是有用且有利的。在一些实施例中,所述纤维的优点还包括能够通过自生粘结(除了缠结外)原位形成网络。另外,本文所述的在纤维外部部分上具有聚合物型材料和/或可固化材料的纤维相比于(例如)玻璃纤维来说,对设备的磨损更小。

附图说明

[0023] 为了更全面地理解本发明的特征和优点,现结合附图叙述本发明的具体实施方式,其中:

[0024] 图 1A-1D 为本文所述的四种示例性纤维的示意性横截面图;

[0025] 图 2A、图 2B 和图 2C 为本文所述的三种示例性纤维的示意性横截面图；和

[0026] 图 3A-3E 为本文所述的各种纤维的示意透视图。

具体实施方式

[0027] 根据本发明的纤维包括多种横截面形状。本文所述的纤维包括那些具有至少一种选自以下的横截面形状的纤维：圆形、棱柱形、圆柱形、突出形 (lobed)、矩形、多边形或哑铃形。这些纤维可以是中空或非中空的，并且它们可以是直的或具有起伏形状。横截面形状的差异使得可以控制活性表面积、机械性能、以及与流体或其他部件的相互作用。在一些实施例中，根据本发明的纤维具有圆形横截面或矩形横截面。具有大致矩形横截面形状的纤维还通常称为带状物。纤维十分有用，因为（例如）其相对于其所占据的空间而言提供较大表面积。

[0028] 在一些实施例中，可用于实施本发明的纤维可以具有单一组分（如在含有多根纤维的组合物的实施例中）。在本文所公开的包含第一热塑性组合物和可固化树脂的纤维的一些实施例中，第一热塑性组合物和可固化树脂可以以掺和物形式存在于纤维中，例如，其中两个组分被均匀混合。在一些实施例中，本文所公开的纤维具有第一热塑性组合物、可固化树脂，和任选地具有在纤维的各个单独区域中的第二热塑性组合物。

[0029] 本文所述纤维的示例性实施例包括那些具有图 1A-1D 和图 2A-2C 所示横截面的纤维。芯-皮构型（如图 1B、1C 和 2A-2C 所示）可能是有用的，例如，因为外皮表面积较大。在这些构型中，纤维表面通常由单种组合物制成。在其中外皮包含可固化树脂的实施例中，较大的可固化表面积可能是有利的。芯-皮构型具有多个外皮（如在（例如）图 2B 和 2C 中所示），这在本发明范围之内。其他构型（例如，如图 1A 和 1D 所示）提供可以根据预期应用来选择的选项。在分割饼-楔构型（如见图 1A）和分层构型（如见图 1D）中，表面通常由不止一种组合物制成。

[0030] 参见图 1A，饼-楔纤维 10 具有圆形横截面 12、位于区域 16a 和 16b 内的软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物、以及位于区域 14a 和 14b 内的可固化树脂。纤维中的其他区域（18a 和 18b）可以包含第三组分（如熔点至少 140°C 的第二热塑性组合物），或者可以独立地包含第一热塑性组合物或可固化树脂。

[0031] 在图 1B 中，纤维 20 具有圆形横截面 22、可固化树脂的外皮 24、以及软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物的芯 26。还可能的是，芯 26 包含可固化树脂并且外皮 24 包含第一热塑性组合物。

[0032] 图 1C 示出纤维 30，其具有圆形横截面 32 和芯-皮结构，所述芯-皮结构具有可固化树脂的外皮 34 和软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物的多个芯 36。还可能的是，该多个芯 36 包含可固化树脂并且外皮 34 包含第一热塑性组合物。

[0033] 图 1D 示出纤维 40，其具有圆形横截面 42，该横截面具有五个分层区域 44a、44b、44c、44d、44e，这些区域交替地包含至少本文所述的软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物和可固化树脂。任选地，第二热塑性组合物可被包含在其中至少一层中。

[0034] 图 1A-1D 中所示的示例性横截面也可用于根据本发明的包含多根包括热塑性纤维和可固化纤维的纤维的组合物。例如，热塑性纤维和可固化纤维中的每一种都可以包含熔点至少为 140°C 的第二热塑性组合物。对于热塑性纤维，第一和第二热塑性组合物可被布

置成图 1A 的饼-楔构型、图 1B 或 1C 的芯-皮构型或图 1D 的交替构型。对于可固化纤维，可固化树脂和第二热塑性组合物可被布置成图 1A 的饼-楔构型、图 1B 或 1C 的芯-皮构型或图 1D 的交替构型。

[0035] 本文所述的纤维的其他示例性实施例包括图 2A、2B 和 2C 所示的那些纤维。参见图 2A，纤维 200 具有圆形横截面 220、软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物和可固化树脂的外皮 290、以及熔点至少为 140°C 的第二热塑性组合物的芯 280。

[0036] 图 2B 示出纤维 201，其具有圆形横截面 221、第二热塑性组合物的芯 280、第一热塑性组合物的外皮 260、以及可固化树脂的第二外皮 240。在该实施例中，可固化树脂位于围绕外皮 260 中第一热塑性组合物的第二外皮 240 之内。

[0037] 图 2C 示出具有芯-皮结构的纤维 300，其具有圆形横截面 320、软化温度为最高至 120°C 的第一热塑性组合物的外皮 360、可固化树脂的第二外皮 340、以及熔点至少为 140°C 的第二热塑性组合物的多个芯 380。

[0038] 图 3A-3E 示出根据本发明的纤维的各种实施例的透视图。图 3A 示出具有三角形横截面 52 的纤维 50。在图示实施例中，第一热塑性组合物 54 存在于一个区域内，并且可固化树脂 56 相邻于第一热塑性组合物 54 而设置。

[0039] 图 3B 示出具有大致矩形的横截面和起伏形状 72 的条带形实施例 70。在图示实施例中，第一层 74 包含第一热塑性组合物，而第二层 76 包含可固化树脂。

[0040] 图 3C 示出根据本发明的盘绕或卷曲纤维 80。线圈间的距离 86 可以根据所需性质而调整。

[0041] 图 3D 示出纤维 100，其具有圆柱形状，并且具有第一环状部件 102、第二环状部件 104，后一部件界定中空芯 106。第一和第二环状部件以任一组合包含第一热塑性组合物和可固化树脂。或者，第二环状部件 104 可以包含第二热塑性组合物，并且第一环状部件 102 可以包含第一热塑性组合物和可固化树脂。中空芯 106 可任选地部分或完全填充针对环状部件 102、104 中的一个的添加剂（如固化剂或增粘剂）。

[0042] 图 3E 示出具有突出形结构 110 的纤维，该所示实例具有五个突出部 112，所述突出部具有外部部分 114 和内部部分 116。外部部分 114 和内部部分 116 以任一组合包含第一热塑性组合物和可固化树脂。

[0043] 本文所述纤维（例如，包含第一热塑性组合物、可固化树脂和任选地包含第二热塑性组合物的纤维；热塑性纤维；和本文所述可固化纤维）的纵横比可以（例如）为至少 3 : 1、4 : 1、5 : 1、10 : 1、25 : 1、50 : 1、75 : 1、100 : 1、150 : 1、200 : 1、250 : 1、500 : 1、1000 : 1 或更大；或者在 2 : 1 到 1000 : 1 的范围内。较大纵横比（如 10 : 1 或更大的纵横比）可以更容易容许形成网络，并且可以容许更多流体通过包含纤维的支撑剂聚集体（即，可以容许支撑剂聚集体有较高传导性）。

[0044] 在一些实施例中，本文所述纤维（例如，那些具有多个部件的纤维中的任一种）一直到至少 110°C（在一些实施例中，一直到 120°C、125°C、150°C 或甚至一直到 160°C）之前不熔化。“不熔化”纤维可以自生粘结（即，纤维间无需施加压力就粘结），而却没有造成构造（例如，芯-皮构型）显著损失。第一热塑性组合物、可固化树脂和任选地第二热塑性组合物之间的空间关系通常在不熔化纤维中得到保持。通常，多部件纤维（如具有芯-皮构型的纤维）在自生粘结过程中发生如此大量的外皮组合物流动，使得芯-皮结构损失，因为

外皮组合物集中于纤维连接处,而芯组合物则被暴露于别处。也就是说,通常多部件纤维是溶化纤维。这种结构损失通常导致由外皮部件提供的纤维功能的损失。在非溶化纤维(如芯-皮纤维)中,热量造成的外皮组合物的流动极少或没有,从而外皮功能沿大部分多部件纤维得到保持。

[0045] 为测试纤维在特定温度下是否为不溶化,采用了以下测试。将纤维切成 6mm 长的段,分开并形成平整的交错纤维簇。测量了二十根被切割和分开的纤维的较大横截面尺寸(如圆形横截面的直径),并且记录了中值。将纤维簇在常规排气式对流烘箱中在选定测试温度下加热 5 分钟。然后,选择二十根单独的分开的纤维,测量它们的较大横截面尺寸(如直径)并记录中值。如果加热后所测量尺寸的变化小于 20%,则该纤维称为“不溶化”。

[0046] 通常,本文所述纤维显示具有耐烃性或耐水解性中的至少一种性质(在一些实施例中同时具有该两者)。在一些实施例中,当所述多根纤维于去离子水中的 5 重量%混合物于高压釜内在 145°C 下加热四个小时,小于 50 体积%的所述多根纤维发生溶解或崩解中的至少一种情况,并且小于 50 体积%的所述第一热塑性组合物和可固化树脂发生溶解或崩解中的至少一种情况。具体而言,使用以下程序来确定耐水解性。将 0.5 克纤维置于 12ml 含有 10 克去离子水的小瓶中。给小瓶注入氮气,用橡胶隔膜密封并且在高压釜中 145°C 下放置 4 小时。然后,将所述纤维用光学显微镜放大 100 倍进行检测。如果在显微镜下通过目测检查确定至少 50 体积%的纤维或至少 50 体积%的第一热塑性组合物和可固化树脂溶解和/或崩解,则认为纤维测试不通过。

[0047] 在一些实施例中,当所述多根纤维于煤油中的 2% 重量体积比的混合物在氮气下 145°C 加热 24 个小时,小于 50 体积%的所述多根纤维发生溶解或崩解中的至少一种情况,并且小于 50 体积%的所述第一热塑性组合物和所述可固化树脂发生溶解或崩解中的至少一种情况。具体而言,使用以下程序确定耐烃性。将 0.5 克的纤维置于 25ml 煤油(试剂级,沸点 175-320°C,得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee,WI))中并在氮气下加热到 145°C 保持 24 小时。24 小时之后,将煤油冷却,并用光学显微镜放大 100 倍来检查纤维。如果在显微镜下通过目测检查确定至少 50 体积%的纤维或至少 50 体积%的第一热塑性组合物和可固化树脂溶解和/或崩解,则认为纤维测试不通过。

[0048] 本文所述纤维(例如,包含第一热塑性组合物、可固化树脂和任选地包含第二热塑性组合物的纤维;热塑性纤维;和本文所述的可固化纤维)的实施例包括那些长度最多至 20mm(例如在 2mm 到 20mm 或 2mm 到 10mm 的范围内)的纤维。

[0049] 根据本发明的纤维(例如,包含第一热塑性组合物、可固化树脂和任选地包含第二热塑性组合物的纤维;热塑性纤维;和本文所述的可固化纤维)的最大横截面尺寸为最多至 60 微米(在一些实施例中,最多至 50 微米、40 微米或 30 微米)。例如,纤维可以具有圆形横截面,其平均直径在 1 微米到 60 微米、10 微米到 50 微米、或 10 微米到 30 微米的范围。又如,纤维可以具有矩形横截面,其平均长度(即,较长的横截面尺寸)在 1 微米到 60 微米、10 微米到 50 微米或 10 微米到 30 微米的范围。

[0050] 通常,共同用于特定应用的纤维(如在多根纤维中)的尺寸与构成纤维的部件通常大致相同,然而使用在组成和/或尺寸上有更显著区别的纤维也是有效的。在某些应用中,可能有利的是使用两组或者更多组不同的纤维(例如,至少一种不同的聚合物或树脂、一种或多种另外的聚合物、不同的平均长度、或在别的方面可以区别的构造),其中一组在

一个方面提供某个（些）优点，另一组在另一方面提供某个（些）优点。

[0051] 本文所述纤维通常可用本领域已知的用于制备多部件（如双部件）纤维的技术来制备。此类技术包括纤维纺丝（见如美国专利 No. 4, 406, 850(Hills)、No. 5, 458, 972(Hagen)、No. 5, 411, 693(Wust)、No. 5, 618, 479(Lijten) 和 No. 5, 989, 004(Cook)）。

[0052] 可以选择纤维的各组分（包括第一热塑性组合物、可固化树脂和任选地第二热塑性组合物及任何另外的聚合物）来提供理想的性能特性。

[0053] 根据本发明的纤维和组合物包含软化温度为最高至 120°C（在一些实施例中，最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或在 60°C 到 80°C 的范围内）的第一热塑性组合物。对于本文所公开的纤维或多根纤维的任何实施例，第一热塑性组合物可以是单一热塑性材料、热塑性材料的共混物、或至少一种热塑性材料和至少一种其他（即非热塑性）材料的共混物。有利地，第一热塑性组合物的软化温度可高于纤维的储存温度。所需的软化温度可以通过选择适当的单一热塑性材料或组合两种或更多种热塑性材料来实现。例如，如果热塑性材料在过高温下软化，则可通过加入具有较低软化温度的第二热塑性材料来降低其软化温度。另外，热塑性材料可以与（例如）增塑剂组合以实现所需的软化温度。在一些实施例中，可固化树脂可以与热塑性材料掺和，所得掺和物的软化温度为最高至 120°C（在一些实施例中，最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或者在 60°C 到 80°C 的范围内）。

[0054] 具有或可经改性而具有最高至 120°C（在一些实施例中，不大于 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或在 60°C 到 80°C 的范围内）的软化温度的示例性热塑性材料包括以下至少一种（即，以任何组合包括以下中之一者或多者）：乙烯-乙烯醇共聚物（如软化温度 156°C 到 191°C，以商品名“EVAL G176B”得自 EVAL America(Houston, TX)）、热塑性聚氨酯（如以商品名“IROGRAN A80 P4699”得自 Huntsman(Houston, TX)）、聚甲醛（如以商品名“CELCONFG40U01”得自 Ticona(Florence, KY)）、聚丙烯（如以商品名“5571”得自法国巴黎 Total）、聚烯烃（如以商品名“EXACT 8230”得自 ExxonMobil(Houston, TX)）、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（如得自 ATPlastics(加拿大的 Alberta 的 Edmonton)）、聚酯（如以商品名“DYNAPOL”得自 Evonik(Parsippany, NJ) 或以商品名“Griltex”得自 EMS-Chemie AG(瑞士的 Reichenauerstrasse,)）、聚酰胺（如以商品名“UNIREZ 2662”得自 Arizona Chemical(Jacksonville, FL) 或以商品名“ELVAMIDE 8660”得自 E. I. du Pont de Nemours(Wilmington, DE)）、苯氧基树脂（如得自 Inchem, Rock Hill SC）、乙烯树脂（如聚氯乙烯，得自 Omnia Plastica(意大利 Arsizio)）、或丙烯酸类树脂（如以商品名“LOTADERAX 8900”得自法国巴黎 Arkema）。在一些实施例中，第一热塑性组合物包含部分中和的乙烯-甲基丙烯酸共聚物，可（例如）以商品名“SURLYN 8660”、“SURLYN 1702”、“SURLYN 1857”和“SURLYN 9520”从 E. I. Dupont de Nemours&Company 商购获得。在一些实施例中，第一热塑性组合物包含热塑性聚氨酯（可以商品名“IROGRAN A80 P4699”购自 Huntsman）、聚甲醛（可以商品名“CELCON FG40U01”购自 Ticona）以及聚烯烃（可以商品名“EXACT8230”购自 ExxonMobil Chemica）的混合物。

[0055] 在一些实施例中（包括本文所公开的纤维或多根纤维的任何实施例），第一热塑性材料的模量在约 1Hz 的频率且大于 -60°C 的温度下小于 3×10^6 达因/cm² (3×10^5 N/m²)。

在这些实施例中,第一热塑性组合物在大于 -60°C 的温度下通常为发粘的。

[0056] 根据本发明的纤维和组合物包含可固化树脂(即,热固性树脂)。本文所用的术语“可固化”是指通过由化学添加剂、电磁辐射(如可见光、红外光或紫外光)、电子束辐射或加热中的至少一种引起的共价交联来使树脂韧化或硬化。可固化树脂包括低分子量的材料、预聚物、低聚物和聚合物,例如它们的分子量在 500 到 5000 克/摩尔范围内。可用的可固化树脂包括液体和固体,例如,它们的熔点为至少 50°C (在一些实施例中,至少 60°C 、 70°C 、或 80°C ,在一些实施例中,最高至 100°C 、 110°C 、或 120°C)。示例性可固化树脂包括以下至少一种:环氧树脂(如以商品名“EPON 2004”、“EPON 828”、或“EPON 1004”得自 Hexion Specialty Chemicals(Houston, TX))、酚醛树脂(如得自 Georgia Pacific(Atlanta, GA))、丙烯酸、异氰酸酯(如得自 Bayer(Pittsburg, PA))、苯氧基树脂(如得自 Inchem Corp)、乙烯树脂、乙烯基醚或硅烷(如得自 Dow-Corning(Midland, MI))。

[0057] 在一些实施例中(包括本文所公开的纤维或多根纤维的任何实施例),可固化树脂为环氧树脂。可用的环氧树脂通常平均每个分子具有至少两个环氧基团。每个分子的“平均”环氧基团数目定义为含环氧树脂的材料中的环氧基团数目除以存在的环氧分子总数。在本文所公开的纤维或多根纤维的一些实施例中,可固化树脂为固态环氧树脂。合适的环氧树脂包括双酚 A 的二缩水甘油醚(如以商品名“EPON 828”、“EPON 1004”和“EPON 1001F”得自 Hexion Specialty Chemicals 的那些,和以商品名“D. E. R. 332”和“D. E. R. 334”得自 Dow Chemical Co. (Midland, MI) 的那些)、双酚 F 的二缩水甘油醚(如以商品名“ARALDITE GY281”得自 Huntsman Chemical(The Woodlands, TX))、脂环族环氧树脂(如二氧化乙烯基环己烯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间二噁烷、双(3,4-环氧环己基)己二酸酯、以及以商品名“ERL”得自 Dow Chemical Co. 的那些);环氧化聚丁二烯;含有环氧官能团的有机硅树脂、阻燃环氧树脂(如以商品名“D. E. R. 542”得自 Dow Chemical Co. 的溴化处理的双酚型环氧树脂)、1,4-丁二醇二缩水甘油醚(如以商品名“ARALDITE RD-2”得自 Huntsman Chemical)、聚氧亚烷基二醇的二缩水甘油醚、基于氢化双酚 A-环氧氯丙烷的环氧树脂(如以商品名“EPONEX 1510”得自 Hexion Specialty Chemicals)、酚醛树脂(phenolformaldehyde novolak)的聚缩水甘油醚(如以商品名“D. E. N. 431”和“D. E. N. 438”得自 Dow Chemical Co.) 和甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物。

[0058] 本文所述纤维的实施例包括那些含有固化剂的实施例。术语“固化剂”既指与可固化树脂共聚合(如通过加成聚合)的反应性多官能材料,也指引起可固化树脂的均聚的组分。取决于温度和其他条件,某些固化剂既可与可固化树脂共聚合,又可引起可固化树脂的均聚。在一些实施例中,固化剂与(例如)本文所述的可固化树脂和/或第一热塑性组合物一起存在。在一些实施例中,第一热塑性组合物包含固化剂。在这些实施例的一些中,第一热塑性组合物用例如能固化可固化树脂的光引发剂或催化剂来配制。在一些实施例中,第一热塑性组合物包括具有能与可固化树脂反应或引起可固化树脂均聚的官能团(如酸性或碱性官能团)的热塑性材料。在这些实施例的一些中,第一热塑性组合物包括聚氨酯。在这些实施例的其他一些中,第一热塑性组合物包括乙烯甲基丙烯酸共聚物。

[0059] 示例性固化剂(如用于环氧树脂)包括芳族胺(如 4,4'-亚甲基双苯胺或芳族胺,例如以商品名“AMICURE 101”得自 Air Products(Allentown, PA));脂族胺(如二乙

烯三胺、氨基乙基哌嗪或四亚乙基戊胺)；经修饰的脂族胺(如以商品名“ANCAMINE XT”或“ANCAMINE1768”得自 Air Products 的那些)；脂环族胺(如以商品名“ANCAMINE1618”或“ANCAMINE 1895”得自 Air Products 的那些)；经修饰的聚醚胺(如以商品名“JEFFAMINE”得自 Huntsman Chemical(The Woodlands, TX) 的那些)；酰氨基胺(如以商品名“ANCAMIDE 506”、“ANCAMIDE 2386”或“ANCAMIDE 2426”得自 Air Products 的那些)；聚酰胺(如以商品名“ANCAMIDE 220”、“ANCAMIDE 260A”和“ANCAMIDE 400”得自 Air Products 的那些)；叔胺(如以商品名“ANCAMINE 1110”和“ANCAMINE K54”得自 Air Products 的那些)；双氰胺；经取代的脒(如以商品名“AMICURE UR”和“AMICUREUR2T”得自 Air Products 的那些)；咪唑(如以商品名“CUREZOL2MA-OK”和“CUREZOL 2PZ”得自 Shikoku Chemicals Corporation(日本的 Kagawa 的 Marugame) 的那些)；三氟化硼一乙胺；季磷盐；氨基甲酸乙酯、酸酐(如马来酸酐和琥珀酸酐)；羧酸；聚硫化物；和硫醇(如以商品名“CAPCURE WR-6”得自 Cognis Corporation(德国的 Monheim) 的那些)。在一些实施例中，固化剂为光引发剂。示例性光引发剂包括芳族碘鎓络合物盐(如六氟磷酸二芳基碘鎓、六氟锑酸二芳基碘鎓和美国专利 No. 4, 256, 828(Smith) 中描述的其他那些)；芳族铊络合物盐(如六氟锑酸三苯基铊和美国专利 No. 4, 256, 828(Smith) 中描述的其他那些)；和茂金属盐(如(η^5 -环戊二烯基) η^6 -二甲苯) $\text{Fe}^+\text{SbF}_6^-$ 和美国专利 No. 5, 089, 536(Palazzotto) 中描述的其他茂金属盐。在一些实施例中，固化剂选自胺、氨基甲酸乙酯、脒、酰胺、羧酸和咪唑。取决于所选固化剂(例如它是催化固化剂还是化学计量固化剂)，固化剂可基于可固化树脂的量计以 0.1 重量%到 40 重量%的范围存在于纤维(如，具有可固化树脂或具有第一热塑性组合物)中。在一些实施例中(如其中第一热塑性组合物包括作为固化剂的热塑性材料的实施例)，固化剂的重量可以超出可固化树脂的重量。一般来讲，固化剂按足以使可固化树脂(包括其组合的任何热塑性材料)达到其胶凝点(即，交联的三维网络开始形成的时间或温度)的量存在。

[0060] 本文所述的可固化树脂可以使用本领域已知技术来固化，包括通过电磁辐射(如可见光、红外光或紫外光)、电子束辐射、加热或它们的组合来固化。在其中光引发剂是可固化树脂的固化剂的一些实施例中，可将纤维暴露于光，然后暴露于热量(如，当把纤维注入地下地层中时)。

[0061] 在一些实施例中，与任何固化剂(curative)和/或加速剂组合的可固化树脂的固化起始温度为最高至 120°C(在一些实施例中，最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或在 60°C 到 80°C 的范围内)。

[0062] 可用于实施本发明的某些实施例的熔点为至少 140°C(在一些实施例中为至少 150°C；在一些实施例中处于 160°C 到 220°C 的范围内)的示例性第二热塑性组合物包括以下至少一种(即，以任何组合包括以下中之一者或多者)：乙烯-乙醇共聚物(如以商品名“EVALG176B”得自 EVAL America(Houston, TX))、聚酰胺(如以商品名“ELVAMIDE”得自 E. I. du Pont de Nemours 或以商品名“ULTRAMID”得自 BASF North America(Florham Park, NJ))、聚甲醛(如以商品名“CELCON”得自 Ticona)、聚丙烯(如得自 Total)、聚酯(如以商品名“DYNAPOL”得自 Evonik 或以商品名“GRILTEX”得自 EMS-Chemie AG)、聚氨酯(如以商品名“IROGRAN”得自 Huntsman)、聚砜、聚酰亚胺、聚醚醚酮或聚碳酸酯。如上针对第一热塑性组合物所述，可使用热塑性材料和/或其他组分的共混物来制备第二热塑性组合

物。例如,如果芯热塑性材料流在过低的温度下流动,可以通过添加具有更高流动温度的第二聚合物来改性。在一些实施例中,第二热塑性组合物基于纤维总重量计以 5 重量%到 40 重量%的范围存在。

[0063] 本文所述的纤维(包括含有第一热塑性组合物和任选地含有第二热塑性组合物的纤维)可以(例如)基于各自纤维总重量计,包含至少 30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%或至少 98 重量%(在一些实施例中在 30 重量%到 60 重量%的范围内)的热塑性材料(如包括第一热塑性组合物、任选地第二热塑性组合物、以及任何其他热塑性材料)。在一些实施例中,本文所述纤维可以(例如)基于各自纤维总重量计,包含 5 重量%到 85 重量%范围内(在一些实施例中,5 重量%到 40 重量%、40 重量%到 70 重量%或 60 重量%到 70 重量%)的软化温度为最高至 120°C(在一些实施例中,最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或在 60°C 到 80°C 的范围内)的第一热塑性组合物。

[0064] 在一些实施例中(如在包含第一热塑性组合物和任选地包含第二热塑性组合物的实施例中),根据本发明的纤维基于纤维总重量计具有以 20 重量%到 60 重量%的范围存在的可固化树脂。

[0065] 在本文所述纤维的一些实施例中(包括含有第二热塑性组合物的实施例),软化温度为最高至 120°C(在一些实施例中,最高至 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或在 60°C 到 80°C 的范围内)的热塑性材料和可固化树脂合在一起可以(例如)占各自纤维的至少 25 重量%(在一些实施例中,至少 30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、75 重量%、80 重量%、90 重量%、95 重量%或 98 重量%)。

[0066] 在根据本发明的组合物的一些实施例中,本文所述热塑性纤维可以(例如)各基于各自热塑性纤维总重量计包含至少 30 重量%、40 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%或甚至至少 98 重量%(在一些实施例中,在 30 重量%到 60 重量%的范围内)的热塑性材料(例如包括第一热塑性组合物、任选地第二热塑性组合物、和任何其他热塑性材料)。本文所述热塑性纤维可以(例如)基于各自热塑性纤维总重量计包含 5 重量%到 85 重量%范围(在一些实施例中,5 重量%到 40 重量%、40 重量%到 70 重量%或 60 重量%到 70 重量%)的软化温度为最高至 120°C(在一些实施例中,不大于 110°C、100°C、95°C、90°C、85°C、80°C、75°C 或 70°C 或在 60°C 到 80°C 的范围内)的热塑性材料。

[0067] 本文所述可固化纤维可以(例如)基于各自可固化纤维总重量计具有以 20 重量%到 60 重量%的范围存在的可固化树脂。

[0068] 任选地,本文所述纤维还可以包含其他组分(如添加剂和/或涂层)来赋予理想性质(例如处理性、可加工性、稳定性和分散性)并且改善分散于流体中的性能。示例性添加剂和涂层材料包括抗氧化剂、着色剂(如染料和颜料)、填料(如炭黑、粘土和二氧化硅)和表面施加材料(如蜡、表面活性剂、聚合物型分散剂、滑石、芥酸酰胺、树胶和流控剂)以改善处理。

[0069] 表面活性剂可以用于提高本文所述纤维在(例如)根据本发明的组合物(如包括流体)中的分散性。可用的表面活性剂(也称为乳化剂)包括阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型表面活性剂。可用的阴离子型表面活性剂包括烷基芳基醚硫酸盐和磺酸盐、烷基芳基聚醚硫酸盐和磺酸盐(如烷基芳基聚(环氧乙烷)硫酸盐和磺酸盐,优选具有最

多至约 4 个乙烯氧基重复单元的那些,包括烷基芳基聚醚磺酸钠,例如已知得自 Rohm and Haas (Philadelphia, PA) 的商品名为“TRITONX200”的那些)、烷基硫酸盐和磺酸盐(如月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、月桂基硫酸三乙醇胺和十六烷基硫酸钠)、烷芳基硫酸盐和磺酸盐(如十二烷基苯硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠)、烷基醚硫酸盐和磺酸盐(如月桂醚硫酸铵)和烷基聚醚硫酸盐和磺酸盐(如烷基聚(环氧乙烷)硫酸盐和磺酸盐,优选具有最多至约 4 个乙烯氧基单元的那些)。可用的非离子型表面活性剂包括乙氧基化油醇(oleoyl alcohol)和聚氧乙烯辛基苯醚。可用的阳离子型表面活性剂包括烷基二甲基苄基氯化铵的混合物,其中烷基链具有 10 到 18 个碳原子。两性型表面活性剂也可使用,包括磺基甜菜碱、N-烷基氨基丙酸和 N-烷基甜菜碱。可以将表面活性剂加到本文所公开的纤维,例如,加入量平均应足以在纤维表面上形成单层涂层以引起自发润湿。表面活性剂的可用量可以(例如)基于该纤维总重量计在 0.05 重量%到 3 重量%的范围内。

[0070] 还可以使用聚合物型分散剂,例如,用于促进本文所述纤维在所选介质中和在所需的应用条件下(如 pH 和温度)的分散。示例性聚合物型分散剂包括平均分子量大于 5000 的聚丙烯酸的盐(例如,铵盐、钠盐、锂盐和钾盐),羧基改性的聚丙烯酰胺(可例如以商品名“CYANAMER A 370”购自 Cytec Industries (West Paterson, NJ)),丙烯酸和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的共聚物、聚合季胺(例如,季铵化的聚乙烯吡咯烷酮共聚物(可例如以商品名“GAFQUAT 755”购自 ISPCorp. (Wayne, NJ)) 和季胺取代的纤维素(可例如以商品名“JR-400”购自 Dow Chemical Company (Midland, MI))、纤维素、羧基改性的纤维素(例如,羧甲基纤维素钠(可例如以商品名“NATROSOL CMC 型 7L”购自 Hercules (Wilmington, DE)) 和聚乙烯醇。可以将聚合物型分散剂加到本文所公开的纤维,例如,加入量平均应足以在纤维表面上形成单层涂层以引起自发润湿。聚合物型分散剂的可用量可以(例如)基于该纤维总重量计在 0.05 重量%到 5 重量%的范围内。

[0071] 抗氧化剂的例子包括受阻酚(可例如以商品名“IRGANOX”购自瑞士巴塞尔的 Ciba Specialty Chemical)。通常,使用基于纤维总重量计 0.1 重量%到 1.5 重量%范围的抗氧化剂来在挤出期间和制品寿命时间内保持可用性。

[0072] 在一些实施例中,根据本发明的组合物包含流体,该流体中分散着多根本文所公开的纤维。该组合物可以为水性的、非水性的(如包含烃类或醇)或它们的组合,并且可以任选地包含一种或多种表面活性剂(如上文所列出的那些表面活性剂)、粘度调节剂(如胶凝剂和破碎剂)、气体(如氮、二氧化碳、空气和天然气)、缓冲液或盐类。组合物的 pH 可以进行调节以与本文所公开的纤维相容。

[0073] 在一些实施例中,根据本发明的组合物包含支撑剂(如分散于流体中)。本文所用的术语“支撑剂”包括可引入到地层中作为水力压裂处理的一部分的压裂支撑剂材料,以及可引入到井筒/地层中作为砂石控制处理(例如砾石聚集体或压裂聚集体)的一部分的砂石控制颗粒。示例性的本领域中已知的支撑剂包括由砂石(例如, Ottawa、Brady 或 Colorado 砂石,往往称作具有各种比例白色和棕色砂石)、带树脂涂层的砂石、烧结矾土、陶瓷(即,玻璃、晶体陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合)、热塑性材料、有机材料(如,磨碎或压碎的坚果壳、种壳、水果核和处理过的木材)和粘土制成的那些支撑剂。砂石支撑剂例如可得自 Badger Mining Corp. (Berlin, WI); Borden Chemical (Columbus, OH); 和 Fairmont Minerals (Chardon, OH)。热塑性支撑剂可得自例如 Dow Chemical

Company (Midland, MI); 和 BJ Services (Houston, TX)。粘土基支撑剂可得自例如 CarboCeramics (Irving, TX); 和 Saint-Gobain (法国 Courbevoie)。烧结的矾土陶瓷支撑剂可得自例如 Borovichi Refractories (俄罗斯 Borovichi); 3M 公司 (St. Paul, MN); CarboCeramics; 和 Saint Gobain。玻璃泡和小珠支撑剂可得自例如 Diversified Industries (加拿大的 British Columbia 的 Sidney) 和 3M 公司。

[0074] 可用的支撑剂具有 (例如) 在 100 微米至 3000 微米范围内的粒度 (即约 140 目至约 5 目 (ANSI)) (在一些实施例中, 在 1000 微米至 3000 微米、1000 微米至 2000 微米、1000 微米至 1700 微米 (即约 18 目至约 12 目)、850 微米至 1700 微米 (即约 20 目至约 12 目)、850 微米至 1200 微米 (即约 20 目至约 16 目)、600 微米至 1200 微米 (即约 30 目至约 16 目)、425 微米至 850 微米 (即约 40 至约 20 目) 或 300 微米至 600 微米 (即约 50 目至约 30 目) 的范围内)。

[0075] 在本文所公开的处理地下地层的方法的一些实施例中, 该方法包括将包含多根本文所公开的纤维 (如包含第一热塑性组合物、可固化树脂和任选地包含第二热塑性组合物的多根纤维) 的组合物注入贯穿地下地层的井筒中。在本文所公开的方法的一些实施例中, 该方法包括将包含多根纤维的组合物注入贯穿地下地层的井筒中, 所述多根纤维包括本文所公开的热塑性纤维和可固化纤维。

[0076] 在本文所公开的处理地下地层的方法的一些实施例中, 该方法包括形成所述多根纤维的网络。该网络可以 (例如) 通过使第一热塑性组合物暴露于高于软化温度的至少一个温度来形成。高于软化温度时 (例如, 处于地下地层的温度下), 第一热塑性组合物将变得发粘 (即在频率为约 1Hz 时模量为小于 3×10^6 达因/cm² (3×10^5 N/m²)), 并且该纤维可以彼此附着以形成网络。在一些实施例中, 第一热塑性组合物被设计成在特定井下温度 (如井底静温 (BHST)) 下发粘。发粘网络可以在纤维达到其在地层中所需位置的几乎同一时间形成, 从而提供快速控制固体迁移 (如回流控制) 的可能性。

[0077] 在本文所公开的处理地下地层的方法中, 可固化树脂至少部分地固化。当 (例如) 可固化树脂中至少 50% (在一些实施例中, 至少 60%、70%、75%、80%、90%、95% 或 97%) 的反应性官能团被反应时, 可发生至少部分固化。不想受理论的约束, 但据信随着可固化树脂固化并且发展其强度, 它将会增强在纤维间形成的任何发粘网络。在一些实施例中, 与固化的树脂一起存在的热塑性材料可韧化固结的支撑剂或砾石聚集体。因此, 该聚集体可抵抗环状应力, 这种应力可能由钻井频繁停车和再启动所引起。

[0078] 在本文所公开的纤维和方法的一些实施例中, 可固化树脂的固化起始温度与第一热塑性组合物的软化温度大约相同 (如相差在 20°C、15°C、10°C 或 5°C 以内)。在这些实施例的一些中, 第一热塑性组合物包含用于可固化树脂的固化剂, 其可有利地用于 (例如) 防止树脂在被放入地下地层内所需位置以前固化。

[0079] 在本文所公开方法的一些其中多根纤维包含第二热塑性组合物的实施例中, 该第二热塑性组合物的熔点比地下地层中的温度高。例如, 该熔点可以为比地层中温度高至少 10°C、15°C、20°C、25°C、50°C、75°C 或至少 100°C。

[0080] 在本文所公开的处理地下地层的方法的一些实施例中, 纤维是作为干燥纤维来向井筒中供应。

[0081] 根据本发明的处理地下地层的方法可以用于 (例如) 减少地下地层中固体的迁

移。本文所公开的方法的应用包括压裂、砾石填充和细屑控制（如从地下岩石表面上剥落或侵蚀的细屑）。在本文所公开的处理地下地层的方法的一些实施例中，注入是在高得足以在地层中打开至少一个裂缝的压力来进行。在一些实施例中，注入的组合物包含酸（如盐酸）。在一些实施例中，该方法还包括使该裂缝接触该组合物。在这些实施例的一些中，该方法还包括将支撑剂放在裂缝中。本文所公开的方法包括在压裂地层期间或压裂之后注入包含多根本文所公开纤维的组合物。

[0082] 根据本发明的方法可用于垂直井、斜井、斜直井或横井，并且可用于油井、气井、以及它们的组合。

[0083] 通常，当在压裂操作中与支撑剂一起使用本文所述方法时，根据本发明的多根纤维在清理操作期间或在生产期间可防止支撑剂的回流。回流控制可以在实验室中例如使用以下组件来评估，所述组件包括：回流池，其用于容纳支撑剂聚集体，具有入口和出口以让流体流动；循环系统，其用于将流体泵送通过支撑剂聚集体；和液压机，其用于向支撑剂聚集体上提供单轴闭合应力。可以从该池上游侧以不断增大的流速泵送流体（如水），直到观察到该支撑剂聚集体的一部分流入出口为止。在一些实施例中，按以下说明来进行评估。回流池为矩形体，其具有用于容纳 400 克固体（如砂石支撑剂加本文所公开的纤维）的 5.25 英寸 × 5.25 英寸（13.3cm × 13.3cm）工作区。在将固体引入该矩形体后，在该固体顶部上插装方形活塞。在该池的上游侧上，有三个 13mm 的入口以便水流入。在该池的卸料侧上，有 10mm 的出口。然后，将回流池放在液压机中，施加 4000psi（27.6MPa）的闭合应力。将回流池保持于 90℃ 的温度下，并且从零以 4 升 / 分钟的速率连续地增加水流，直到支撑剂聚集体失效。在一些实施例中，多根本文所公开的纤维在失效时提供出人意料的高流速（如至少 6 升 / 分钟、8 升 / 分钟、10 升 / 分钟或 12 升 / 分钟）。

[0084] 本发明的精选实施例

[0085] 在第一实施例中，本发明提供一种纤维，该纤维包含：

[0086] 第一热塑性组合物，其软化温度最高至 120℃；和

[0087] 可固化树脂

[0088] 该第一热塑性组合物和该可固化树脂各自构成纤维的一部分，其中该纤维的纵横比为至少 2 : 1，并且其中该纤维的最大横截面尺寸为最多至 60 微米。

[0089] 在第二实施例中，本发明提供根据第一实施例的纤维，其中该纤维至少包含芯和外表面，其中该芯包含第一热塑性组合物，并且其中该可固化树脂暴露在外表面的至少一部分上。

[0090] 在第三实施例中，本发明提供根据实施例 1 或 2 的纤维，其中该纤维包含：芯，其包含第一热塑性组合物；和外皮，其包含围绕该芯的可固化树脂。

[0091] 在第四实施例中，本发明提供根据实施例 1 的纤维，其包含芯和围绕该芯的外皮，其中该芯包含熔点为至少 140℃ 的第二热塑性组合物，并且其中该外皮包含软化温度为最高至 120℃ 的该第一热塑性组合物和该可固化树脂。

[0092] 在第五实施例中，本发明提供根据实施例 4 的纤维，其中该第二热塑性组合物包含以下物质中的至少一种：乙烯 - 乙烯醇共聚物、聚酰胺、聚甲醛、聚丙烯、聚酯、聚氨酯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚醚酮或聚碳酸酯。

[0093] 在第六实施例中，本发明提供根据实施例 3 到 5 中任一项的纤维，其中该外皮还包

含固化剂。

[0094] 在第七实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其基于该纤维总重量计包含至少 30 重量%的热塑性材料。

[0095] 在第八实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该可固化树脂基于该纤维总重量计以 20 重量%到 60 重量%的范围存在。

[0096] 在第九实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该第一热塑性组合物和该可固化树脂合在一起占该纤维的至少 25 重量%。

[0097] 在第十实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该软化温度不大于 100℃。

[0098] 在第十一实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该第一热塑性组合物包含以下至少一种:乙烯-乙烯醇共聚物、至少部分中和的乙烯-甲基丙烯酸或乙烯-丙烯酸共聚物、聚氨酯、聚甲醛、聚丙烯、聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚酯、聚酰胺、苯氧基树脂、乙烯树脂或丙烯酸。

[0099] 在第十二实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该可固化树脂包括以下物质中的至少一种:环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸类树脂、异氰酸酯树脂、苯氧基树脂、乙烯树脂、乙烯基醚树脂、或硅烷树脂。

[0100] 在第十三实施例中,本发明提供根据第十二实施例的纤维,其中该可固化树脂包括固态环氧树脂。

[0101] 在第十四实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该第一热塑性组合物包含固化剂。

[0102] 在第十五实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该纵横比为至少 10 : 1。

[0103] 在第十六实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该第一热塑性组合物的软化温度与该可固化树脂的固化起始温度相差在 20℃以内。

[0104] 在第十七实施例中,本发明提供根据任何前述实施例的纤维,其中该纤维还包含至少一种表面施加的表面活性剂或聚合物型分散剂。

[0105] 在第十八实施例中,本发明提供一种包含多根根据任何前述实施例的纤维的组合物。

[0106] 在第十九实施例中,本发明提供一种包含多根纤维的组合物,所述纤维包括:

[0107] 热塑性纤维,其包含软化温度为最高至 120℃的第一热塑性组合物,其中每根热塑性纤维独立地具有至少 2 : 1 的纵横比和最多至 60 微米的最大横截面尺寸;和

[0108] 可固化纤维,其包含可固化树脂,其中每根可固化纤维独立地具有至少 2 : 1 的纵横比和最多至 60 微米的最大横截面尺寸,

[0109] 该热塑性纤维和该可固化纤维各自构成该多根纤维的一部分。

[0110] 在第二十实施例中,本发明提供根据实施例 19 的组合物,其中该第一热塑性组合物的软化温度与该可固化树脂的固化起始温度相差在 20℃以内。

[0111] 在第二十一实施例中,本发明提供根据实施例 19 或 20 的组合物,其中每根热塑性纤维和每根可固化纤维具有芯和围绕该芯的外皮,其中每个芯独立地包含熔点为至少 140℃的第二热塑性组合物,其中该热塑性纤维的外皮包含该第一热塑性组合物,并且其中

该可固化纤维的外皮包含该可固化树脂。

[0112] 在第二十二实施例中,本发明提供根据实施例 19 到 21 中任一项的组合物,其中所述可固化纤维各基于各自可固化纤维总重量计包含 20 重量%到 60 重量%范围内的该可固化树脂。

[0113] 在第二十三实施例中,本发明提供根据实施例 19 到 22 中任一项的组合物,其中该第一热塑性组合物包含固化剂。

[0114] 在第二十四实施例中,本发明提供根据实施例 19 到 23 中任一项的组合物,其中所述纤维中的至少一些包含至少一种表面施加的表面活性剂或聚合物型分散剂。

[0115] 在第二十五实施例中,本发明提供根据实施例 18 到 24 中任一项的组合物,其中当该多根纤维在去离子水中的 5 重量%混合物在高压釜中 145℃下加热四个小时时,小于 50 体积%的该多根纤维发生溶解或崩解中的至少一种情况,并且小于 50 体积%的该第一热塑性组合物和该可固化树脂发生溶解或崩解中的至少一种情况。

[0116] 在第二十六实施例中,本发明提供根据实施例 18 到 25 中任一项的组合物,其中当该多根纤维在煤油中的 2%重量体积比混合物在 145℃氮气下加热 24 个小时时,小于 50 体积%的该多根纤维发生溶解或崩解中的至少一种情况,并且小于 50 体积%的该第一热塑性组合物和该可固化树脂发生溶解或崩解中的至少一种情况。

[0117] 在第二十七实施例中,本发明提供根据实施例 18 到 26 中任一项的组合物,该组合物还包含流体,其中该多根纤维分散于该流体中。

[0118] 在第二十八实施例中,本发明提供根据实施例 27 的组合物,其中该组合物还包含分散于该流体中的支撑剂。

[0119] 在第二十九实施例中,本发明提供一种处理地下地层的方法,该方法包括:

[0120] 将根据实施例 27 或 28 的组合物注入贯穿地下地层的井筒;

[0121] 使该第一热塑性组合物暴露于高于该软化温度的至少一个温度;和

[0122] 至少部分地固化该可固化树脂。

[0123] 在第三十实施例中,本发明提供根据实施例 29 的方法,其还包括由该多根纤维形成网络。

[0124] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所提到的具体材料及其量以及其他条件和细节均不应被解释为对本发明的不当限制。除非另外指明,否则所有的份数和百分数均以重量计。

[0125] 实例

[0126] 软化温度测试

[0127] 实例 1 至 3 的第一热塑性组合物的软化温度是使用应力控制流变仪 (AR2000 型, TA Instruments (New Castle, DE) 制造) 根据以下程序来测定。

[0128] 将实例 1 至 3 所论述的材料放置在流变仪的两个 20mm 的平行板之间并且压至 2mm 的间隙,确保完全覆盖这些板。然后在 80-200℃的温度范围内以 1%应变施加 1Hz 正弦频率。熔化树脂对正弦应变的阻力与其模量成比例,该模量通过变换器记录并以图表格式显示。使用流变仪软件,将该模量在数学上分为两部分:与所施加的应变同相的一个部分(弹性模量—类固体行为)和与所施加的应变不同相的另一部分(粘稠模量—类液体行为)。两种模量相同时的温度(跨越温度)定义为软化点,因为软化点表示在该温度点以上树脂

行为开始主要像液体。

[0129] 实例 1

[0130] 将热塑性材料 (60 克) (可以商品名“DYNAPOL X 1158”购自 Evonik (Parsippany, NJ))、23 克环氧树脂 (可以商品名“EPON 828”购自 Hexion Specialty Chemicals (Houston, TX))、15 克环氧树脂 (可以商品名“EPON 1004”购自 Hexion Specialty Chemicals) 和 2 克 (η^5 -环戊二烯基) η^6 -二甲苯) $\text{Fe}^+\text{SbF}_6^-$ (购自 3M 公司 (Maplewood, MN), 但不再可以得到) 混合, 并使用双螺杆挤出机以 120°C 的温度挤出。将这个混合物挤出涂布到硅树脂剥离聚酯膜上。使用装备有以商品名“H”购自 Fusion UV Systems 的灯泡的传送机系统 (得自 Fusion UV Systems, Inc. (Gaithersburg, MD)) 将膜样品的一部分暴露于紫外光。该传送机以大约 10 英尺 / 分钟进行操作。膜样品的另一部分保持不暴露。将一片暴露的膜放置于流变仪的平行板之间, 并且用上述软化温度测试法来进行测试。所观测的弹性模量最小值是在约 95°C 处。在该温度附近, 据信固化开始, 这导致模量增加。因此, 未观测到跨越温度, 软化温度估计为 95°C。

[0131] 实例 2

[0132] 由尼龙 6 (可以商品名“ULTRAMID B27B01”购自 BASF North America (Florham Park, NJ)) 的芯和乙烯 - 甲基丙烯酸离聚物 (可以商品名“SURLYN 8660”购自 E. I. DuPont de Nemours & Company (Wilmington, DE)) 的外皮制成的皮 - 芯型双部件纤维是如美国专利 No. 4, 406, 850 (Hills) 的实例中所述制得 (该专利的公开内容以引用方式并入本文), 例外是有以下修改。(a) 将模具加热到 240°C 的温度。(b) 挤出模具有 16 个孔, 设置为两排, 每排 8 孔, 其中孔间距为 12.7mm (0.50 英寸), 正方形排列 (square pitch), 并且模具横向长度为 152.4mm (6.0 英寸)。(c) 孔径为 1.02mm (0.040 英寸), 并且长度与直径之比为 4.0。(d) 外皮的每孔每分钟以克计的相对挤出率为 0.24, 芯为 0.25。(e) 纤维向下传送 58 厘米的距离到保持于 25°C 的骤冷水浴中, 其中纤维在水中浸泡最少 0.3 秒后通过压缩空气干燥, 然后缠绕在芯上。(f) 纺丝速度通过牵引辊调整到 250 米 / 分钟。

[0133] 将含有 24.58 克环氧树脂 (可以商品名“EPI-REZ 3540”购自 Hexion Specialty Chemicals)、10.24 克环氧树脂 (可以商品名“EPI-REZ 3510”购自 Hexion Specialty Chemicals)、2.98 克聚胺固化剂 (可以商品名“ANCAMINE 2441”购自 Air Products and Chemicals (Allentown, PA)) 和 37.21 克去离子水的溶液进行混合, 用浸涂法涂布到纤维上, 并在 60°C 下烘箱干燥。使各个纤维保持分离, 直到它们干燥。然后, 将被涂布的纤维切成 6-10mm 长并进行测试。该纤维具有 51% 双组分纤维和 49% 环氧树脂涂层的质量比。该涂层完全围绕该纤维, 并且厚度均匀。用上述软化温度测试法通过在流变仪的平行板之间放置约 1.5 克树脂粒子测得乙烯 - 甲基丙烯酸离聚物“SURLYN 8660”的软化温度为 90°C。

[0134] 在如上所述的回流池中, 将切出的纤维的一部分与砂石 (可以商品名“BADGER FRAC HYDRAULIC FRACTURING SAND”购自 Badger Mining Corp. (Berlin, WI), 20/40 等级) 以 0.86 重量% 砂石比例进行混合。在开始水流前, 将聚集体加热到 105°C 保持四小时。该聚集体阻挡高于 12 升 / 分钟的流速。对聚集体的目测检查表明砂石与纤维成网络。

[0135] 实例 3

[0136] 皮 - 芯型双部件纤维是由两种聚丙烯 (50/50 混合物) 的芯制成, 所述聚丙烯可以商品名“TOTAL 3960”和“TOTAL 5571”购自 Total (Jersey City, NJ)。外皮是由环氧树

脂（可以商品名“EPON 1004”购自 Hexion Specialty Chemicals）、热塑性聚氨酯（可以商品名“IROGRANA80 P4699”购自 Huntsman(The Woodlands, TX)、聚甲醛（可以商品名“CELCON FG40U01”购自 Ticona(Morristown, TN)）和聚烯烃（可以商品名“EXACT 8230”购自 ExxonMobil Chemical(Houston, TX)）以分别 35/20/20/25 的比率制成。皮 / 芯型纤维是如美国专利 No. 4, 406, 850(Hills) 的实例 1 所述制备（该专利的公开内容以引用方式并入本文），例外的是以下修改。(a) 将模具加热到 175℃ 的温度。(b) 挤出模具有 16 个孔，设置为两排，每排 8 孔，其中孔间距为 12.7mm(0.50 英寸)，正方形排列 (square pitch)，并且模具横向长度为 152.4mm(6.0 英寸)。(c) 孔径为 0.38mm(0.015 英寸)，并且长度与直径之比为 4.0。(d) 外皮和芯的每孔每分钟以克计的相对挤出率分别为 0.24 和 0.25。(e) 纤维被空气骤冷，并缠绕在芯上。(f) 纺丝速度通过牵引辊调整到 200 米 / 分钟。所得芯 - 皮纤维的直径为 40 微米。测量了外皮中约 1.5 克热塑性材料共混物的软化温度，发现其为 75℃。

[0137] 在不偏离本发明的范围和精神的前提下，本发明的可预知的修改和更改对于本领域的技术人员将显而易见。本发明不应受限于本专利申请中为了说明目的而示出的实施例。

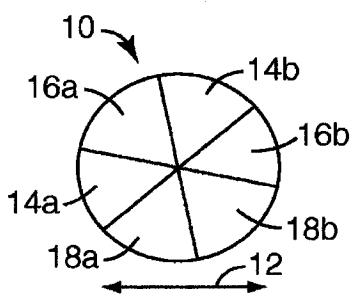


图 1A

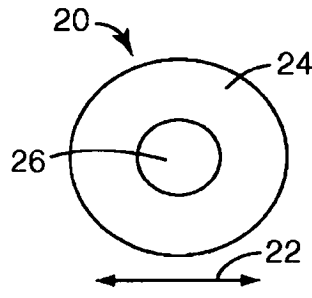


图 1B

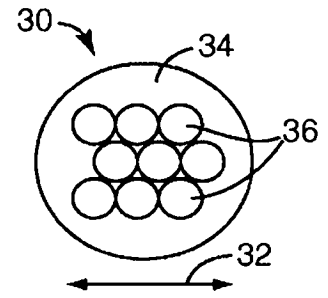


图 1C

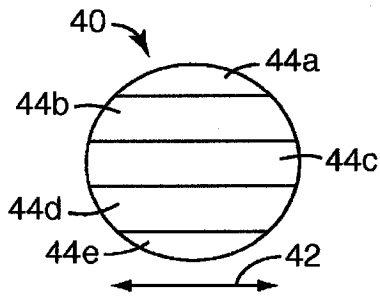


图 1D

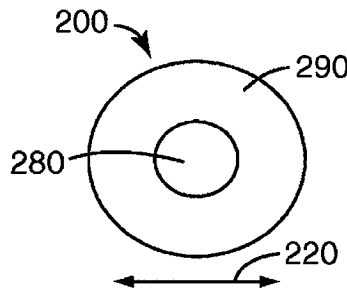


图 2A

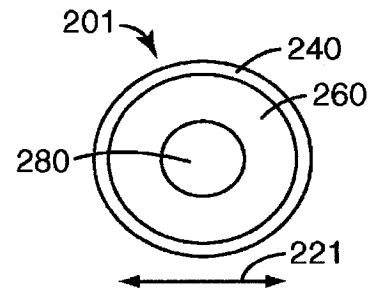


图 2B

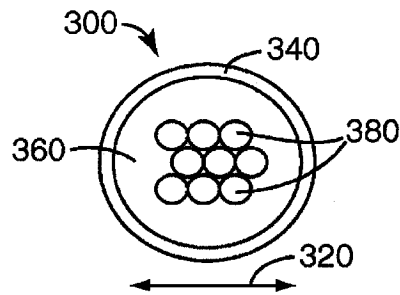


图 2C

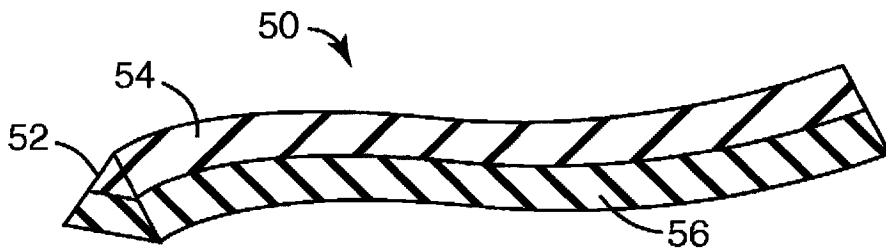


图 3A

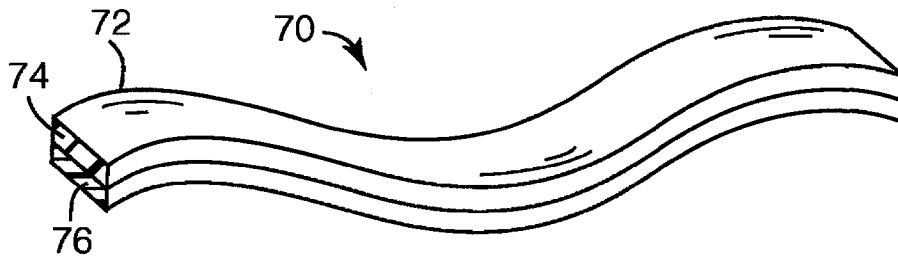


图 3B

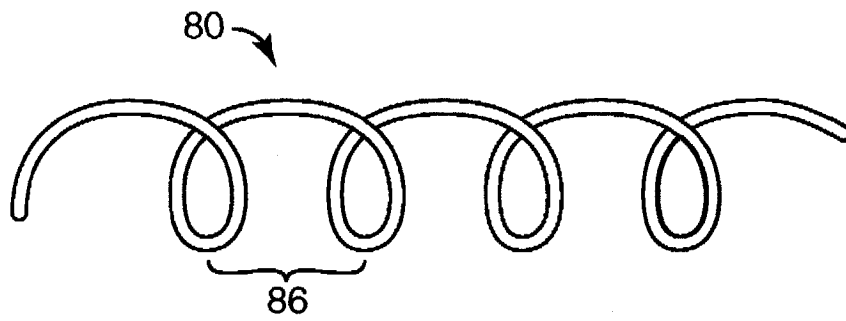


图 3C

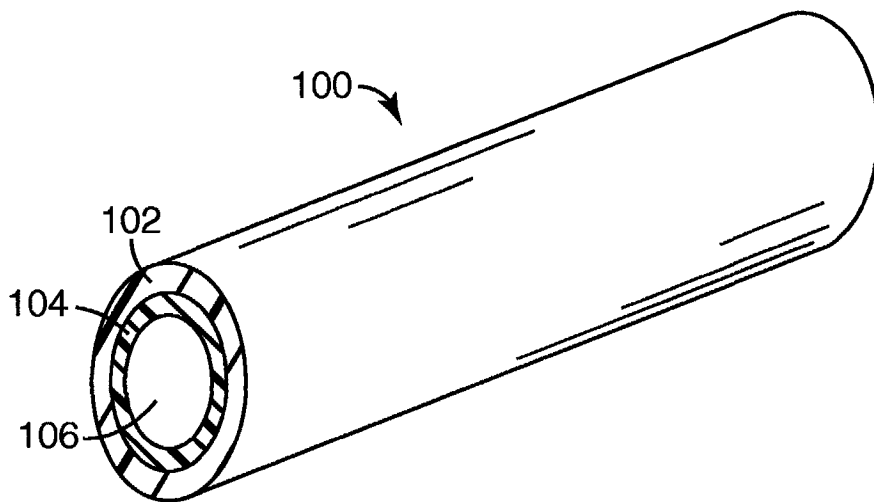


图 3D

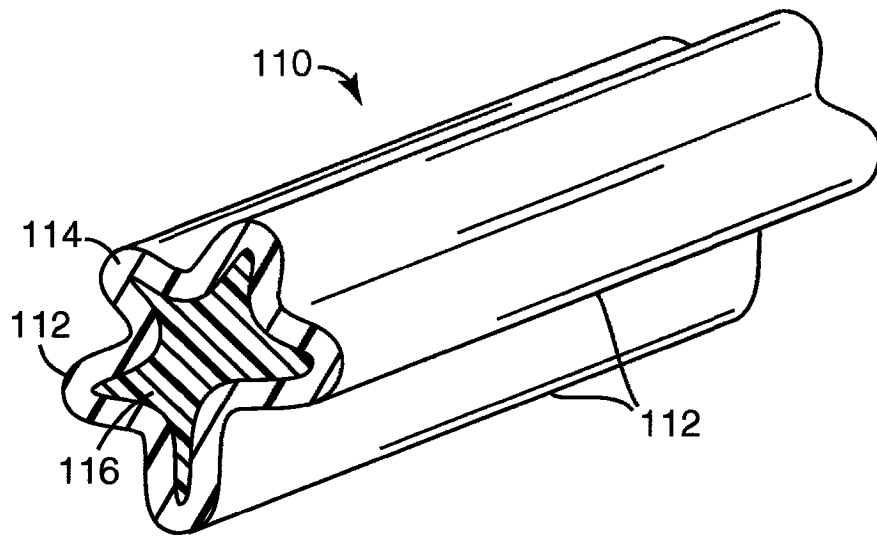


图 3E