



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102199292 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201110074765. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 03. 28

C08G 77/26(2006. 01)

C08G 77/06(2006. 01)

(73) 专利权人 刘春博

C09J 183/08(2006. 01)

C09K 3/10(2006. 01)

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路
27 号山东大学学术研究部

E21B 43/08(2006. 01)

专利权人 中国石油化工股份有限公司胜利
油田分公司孤东采油厂

审查员 张子平

(72) 发明人 郑伟林 孙臻礲 严锦根 李娜
刘春博

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 赵会祥

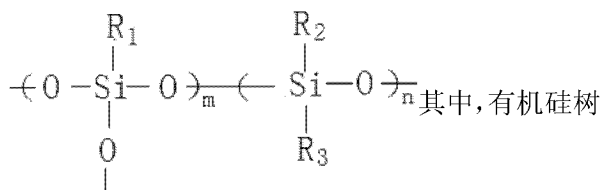
权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂及其制备方
法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种滤砂管用含胺丙基的
有机硅树脂及其制备方法与应用,属于高
分子材料技术领域。它具有如下结构通式:



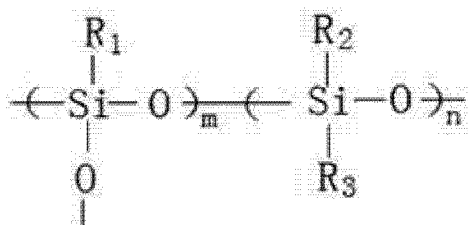
的分子量为 1000 ~ 10000,其中 m 值为 60 ~ 120, n 值为 0 ~ 80, R₁为甲基、苯基或胺丙基, R₂为甲基、苯基或胺丙基, R₃为甲基、苯基或胺丙基, R₁代表相同或不同的基团;当 n ≥ 2 时, R₂代表相同或不同的基团, R₃代表相同或不同的基团。本产品 在 70℃ 条件下固化 12 小时,可得到一段固化成型产物,成型后,成橡胶状,有很好的弹性和强度。在 160-250℃ 条件下,可得到二段固化产品,此时,随着反应时间的延长,交联程度变大,弹性变差,质脆。

1. 一种含胺丙基的有机硅树脂的制备方法,步骤如下:

(1) 将甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、胺丙基三乙氧基硅烷和烷基二乙氧基硅烷按摩尔比 10 : 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 5 的比例混合均匀,得原料混合液;

(2) 在冰盐浴的条件下,向步骤(1)制得的原料混合液中滴加水解溶剂,进行水解反应 6 ~ 8h,然后室温搅拌 0.5 小时,反应完成后,静置,进行分液后,取上层油相,得水解物;

(3) 将步骤(2)制得的水解物水洗至中性,室温下干燥,然后蒸除有机溶剂,得含有胺丙基的有机硅树脂,具有如下结构通式:



其中,有机硅树脂的分子量为 1000 ~ 10000,其中 m 值为 60 ~ 120, n 值为 0 ~ 80, R₁ 为甲基、苯基或胺丙基, R₂ 为甲基, R₃ 为甲基, R₁ 代表不同的基团。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、胺丙基三乙氧基硅烷和烷基二乙氧基硅烷按摩尔比 10 : 2 ~ 4 : 2 ~ 4 : 1 ~ 5 的比例混合均匀。

3、如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中的水解溶剂为水与有机溶剂混合制得,其中水的用量为原料混合液中烷氧基的摩尔总量的 5 ~ 10 倍,有机溶剂的用量为原料混合液体积的 0.8 ~ 1.2 倍。

4、如权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,有机溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、氯苯、石油醚、环烷烃、卤代烃、四氢呋喃、二甲基乙酰胺之一或任意比的组合。

滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂及其制备方法与应用,属于高分子材料技术领域。

背景技术

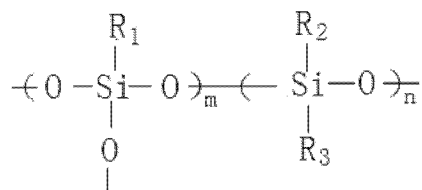
[0002] 水平井可钻式石英砂滤管防砂配套管柱在伸入水平井时需要有一定弯曲度,因此,在连接套管之间的连接胶需要有一定韧性,但当进入水平井后,需要该连接胶固定硬化,从而达到完全密封缝隙及方便粉碎取出的目的。如公开号为:CN101343992 的中国专利公开了一种水平井可钻式石英砂滤管防砂配套管柱,由封隔器、石英砂滤管、可钻式中心管、可钻式扶正器和可钻式丝堵组成,其特征在于在水平井伸向油层的套管中心设置一根可钻式中心管,直穿过防砂油层的横断面,可钻式中心管后端设有封隔器,封隔可钻式中心管与油层套管的环形空间;前端设置一个可钻式丝堵,在封隔器和可钻式丝堵之间的中心管上套有若干个石英砂滤管,在石英砂滤管之间设置有可钻式扶正器。该专利在使用时就存在没有合适的密封胶,常常产生缝隙密封不牢或韧性不佳,套管伸入水平井困难等问题。水平井热采技术具有扩大可采储量、增强度汽能力、减少油田开发所用井数等优点,该技术的应用开发越来越受到人们的关注,但其对可钻式石英砂滤管防砂配套管柱之间密封胶的性能要求更加苛刻。解决上述问题的方法就是研制一种密封胶,要求密封胶在室温下具有良好的弹性,使其容易变形,从而进入水平井,但是在进入后,在水平井内温度达到 160-250℃ 的条件下,密封胶硬化,韧性降低,脆性提高,一旦滤砂管失效该连接胶可方便钻碎,便于取出。目前,普通的密封胶难以满足水平井热采井的作业要求。

发明内容

[0003] 本发明针对现有技术的不足,提供一种滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂及其制备方法与应用。该有机硅树脂引入的胺丙基官能团,加强了高分子基体的柔性,使其常温下成橡胶态,柔性好,在水平井的井下温度条件下该机硅树脂过度交联,变为质脆的状态。

[0004] 滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂,具有如下结构通式:

[0005]



[0006] 其中,有机硅树脂的分子量为 1000 ~ 10000,其中 m 值为 60 ~ 120, n 值为 0 ~ 80, R₁ 为甲基、苯基或胺丙基, R₂ 为甲基、苯基或胺丙基, R₃ 为甲基、苯基或胺丙基, R₁ 代表相同或不同的基团;当 n ≥ 2 时, R₂ 代表相同或不同的基团, R₃ 代表相同或不同的基团。

[0007] 上述滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂的制备方法,步骤如下:

[0008] (1) 将甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、胺丙基三乙氧基硅烷和二烷基二乙

氧基硅烷按摩尔比 10 : 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 5 的比例混合均匀,得原料混合液;

[0009] (2) 在冰盐浴的条件下,向步骤(1)制得的原料混合液中滴加水解溶剂,进行水解反应 6 ~ 8h,然后室温搅拌 0.5 小时,反应完成后,静置,进行分液后,取上层油相,得水解物;

[0010] (3) 将步骤(2)制得的水解物水洗至中性,室温下干燥,然后蒸除有机溶剂,得含有胺丙基的有机硅树脂。

[0011] 所述步骤(1)中二烷基二乙氧基硅烷选自甲基苯基二乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基胺丙基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷之一或任意比的组合。

[0012] 所述步骤(1)中甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、胺丙基三乙氧基硅烷和二烷基二乙氧基硅烷按摩尔比 10 : 2 ~ 4 : 2 ~ 4 : 1 ~ 5 的比例混合均匀。

[0013] 所述步骤(2)中的水解溶剂为水与有机溶剂混合制得,其中水的用量为原料混合液中烷氧基的摩尔总量的 5 ~ 10 倍,有机溶剂的用量为原料混合液体积的 0.8 ~ 1.2 倍。

[0014] 上述步骤(2)中的有机溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、氯苯、石油醚、环烷烃、卤代烃、四氢呋喃、二甲基乙酰胺之一或任意比的组合。

[0015] 本发明的含胺丙基的有机硅树脂的应用,作为密封胶用于密封水平井可钻式石英砂滤管防砂配套管柱之间的缝隙。

[0016] 本发明的优点在于:

[0017] 1. 本发明所述的滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂引入了柔顺性好的胺丙基,同时利用苯基和胺丙基加强了其力学性能。将含有胺丙基的三烷氧基硅烷和甲基三烷氧基硅烷,苯基三烷氧基硅烷混用,制备了性能较好,柔顺性好的含硅聚合物。

[0018] 2. 本发明所述的滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂在较低温度下一段交联,形成低交联的聚合物弹性体,具有较好的弹性,并且有较强的强度,满足特殊场合的使用条件。当在持续高温下连续使用时,交联密度增加,聚合物弹性逐渐下降,脆性不断变大,使得韧性大大降低,易于弄碎。

[0019] 3. 本发明所述的滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂的树脂基体在制备过程中,没有盐酸等腐蚀性物质产生,同时,对有机试剂用量较少,可回收利用,成本较低,污染较小。此外,树脂合成过程简单,容易制备,反应易于控制。

[0020] 4、本发明所述的滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂的树脂放置于模具中,在 70℃ 条件下固化 48 小时,可得到一段固化成型产物,成型后,成橡胶状,有很好的弹性和强度。在 160-250℃ 条件下,进一步固化,可得到二段固化产品,此时,随着反应时间的延长,交联程度变大,弹性变差,质脆。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明做进一步描述,但本发明所保护范围不限于此。

[0022] 实施例 1

[0023] 将 820g 甲基三乙氧基硅烷,480g 苯基三乙氧基硅烷和 414g 胺丙基三乙氧基硅烷和 80g 二甲基二乙氧基硅烷混匀,在冰盐浴中,缓慢加入 2700g 的水和 600ml 甲苯,滴加完成后室温搅拌 0.5 小时,静置分层,分液后,取上层油相,得水解物,然后水洗水解物至中性,加入无水氯化钙进行干燥。聚合物干燥后,过滤除掉氯化钙,然后将甲苯蒸出,即制得滤

砂管用含胺丙基的有机硅树脂。

[0024] 性能测定：

[0025] 将滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂 30g, 放置于模具中, 在 70℃ 的烘箱中固化成型, 一段固化 48h, 得到具有一定弹性的一段固化有机硅树脂; 然后, 将一段固化有机硅树脂放置于 180℃ 烘箱中进行二段固化, 经 24h 时间, 得到质脆的二段固化有机硅树脂。其性能见表 1。

[0026] 表 1 滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂的性能

[0027]

| | 拉伸强度 /MPa | 伸长率 /% | 硬度 (S) |
|-----------|-----------|--------|--------|
| 一段固化有机硅树脂 | 3.75 | 140 | 70 |
| 二段固化有机硅树脂 | 9.35 | 40 | 86 |

[0028] 实施例 2

[0029] 将 712g 甲基三乙氧基硅烷, 480g 苯基三乙氧基硅烷, 414g 胺丙基三乙氧基硅烷和 148g 甲基胺丙基二乙氧基硅烷混匀, 在冰盐浴中, 缓慢加入 2340g 的水和 500ml 甲苯, 滴加完成后, 室温搅拌 0.5 小时, 静置分层, 分液后, 取上层油相, 得水解物, 继续搅拌水解物, 然后水洗水解物至中性, 加入无水氯化钙进行干燥。聚合物干燥后, 过滤除掉氯化钙, 然后将甲苯蒸出, 即制得滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂。

[0030] 性能测定：

[0031] 将滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂, 放置于模具中, 于 70℃ 的烘箱中固化, 一段固化 48h, 得到具有一定弹性的一段固化有机硅树脂; 然后, 将一段固化有机硅树脂放置于 180℃ 烘箱中进行二段固化, 经 24 时间, 得到质脆的二段固化有机硅树脂。其性能见表 2。

[0032] 表 2 滤砂管用胺丙基的有机硅树脂的性能

[0033]

| | 拉伸强度 /MPa | 伸长率 /% | 硬度 (S) |
|-----------|-----------|--------|--------|
| 一段固化有机硅树脂 | 3.15 | 180 | 64 |
| 二段固化有机硅树脂 | 8.65 | 40 | 84 |

[0034] 实施例 3

[0035] 将 890g 甲基三乙氧基硅烷, 240g 苯基三乙氧基硅烷, 414g 胺丙基三乙氧基硅烷和 210g 甲基苯基二乙氧基硅烷混匀, 在冰盐浴中, 缓慢加入 2340g 的水和 500ml 甲苯, 滴加完成后, 室温搅拌 0.5 小时, 静置分层, 分液后, 取上层油相, 得水解物, 继续搅拌水解物, 然后水洗水解物至中性, 加入无水氯化钙进行干燥。聚合物干燥后, 过滤除掉氯化钙, 然后将甲苯蒸出, 即制得滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂。

[0036] 性能测定：

[0037] 将滤砂管用含胺丙基的有机硅树脂, 放置于 70℃ 的烘箱中, 一段固化 12h, 得到具有一定弹性的一段固化有机硅树脂; 然后, 将一段固化有机硅树脂放置于 180℃ 烘箱中进

行二段固化,经 24h 固化成型,得到质脆的二段固化有机硅树脂。其性能见表 3。

[0038] 表 3 滤砂管用胺丙基的有机硅树脂的性能

[0039]

| | 拉伸强度 /MPa | 伸长率 /% | 硬度 (S) |
|-----------|-----------|--------|--------|
| 一段固化有机硅树脂 | 3.55 | 170 | 66 |
| 二段固化有机硅树脂 | 8.95 | 50 | 84 |