



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109503782 A

(43)申请公布日 2019.03.22

(21)申请号 201710826733.4 *C08F 220/56*(2006.01)
(22)申请日 2017.09.14 *C08F 222/06*(2006.01)
(71)申请人 中石化石油工程技术服务有限公司 *C04B 24/16*(2006.01)
地址 100028 北京市朝阳区惠新东街甲6号 *C04B 103/46*(2006.01)
第12层
申请人 中石化中原石油工程有限公司钻井
工程技术研究院
(72)发明人 李晓岚 陈道元 孙举 郑志军
郭鹏 宋亚静
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227
代理人 赵青朵
(51)Int.Cl.
C08F 292/00(2006.01)
C08F 220/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂、
其制备方法和应用

(57)摘要

本申请提供了一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂、其制备方法和应用,该方法包括:提供单体水溶液,所述单体水溶液包括衣康酸、丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水;将所述单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合,在引发剂存在的条件下进行反应,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂。本发明通过在现有有机聚合物降失水剂基础上引入无机非金属粒子,且硅烷偶联剂的使用使聚合物具有微交联结构,两方面因素能显著提高聚合物降失水剂的抗高温能力,从而解决了现有有机聚合物在高温强碱条件下易降解、官能团水解、解吸附等导致的降失水效果下降问题。本发明降失水剂所用原料价格适中、制备工艺简单,适用温度范围宽。

1. 一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂的制备方法,包括以下步骤:

1) 提供单体水溶液,所述单体水溶液包括衣康酸、丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水;

2) 将所述单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合,在引发剂存在的条件下进行反应,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述无机非金属材料选自碳化硅、氮化硅、二氧化硅和氧化铝中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述无机非金属材料为粒径为1~30微米的微粉。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硅烷偶联剂选自氨丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1) 具体为:将衣康酸于40~50℃溶解于水中,再加入丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水,得到单体水溶液;

所述丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺和N-烷基取代丙烯酰胺中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1) 中的单体水溶液用pH调节剂调pH值为6~7,所述pH值调节剂为氢氧化钠和氢氧化钾中的一种或多种;所述步骤2) 中,将调pH值后的单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2) 混合后,升温至55~65℃加入引发剂水溶液,恒温反应6~8h,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂;所述引发剂选自过硫酸铵、过硫酸钾和亚硫酸氢钠中的一种或多种。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的制备方法,其特征在于,以质量份数计,所述单体水溶液包括1~5份的衣康酸、7~20份的丙烯酰胺类单体、4~18份的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸;

所述步骤2) 中,所述无机非金属材料的质量份数为0.2~5份;所述硅烷偶联剂的质量份数为0.02~0.5份。

9. 一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂,其特征在于,由权利要求1~8任一项所述的制备方法制得。

10. 如权利要求9所述的无机-有机聚合物油井水泥降失水剂在油井固井中的应用。

一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂、其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于油井水泥外加剂技术领域,涉及一种油井水泥降失水剂,具体地涉及一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂、其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 固井施工是开采油气前的一项重要准备工作,施工质量的好坏决定着油井的寿命长短和开采量等。固井施工主要包括下套管、注水泥;固井质量的好坏主要与水泥浆的失水、流态和凝结时间等有关。在油井水泥外加剂中,油井水泥降失水剂在油田固井施工中能增强水泥浆的保水作用,防止水泥浆在渗透性地层中先期脱水,保证水泥浆体的稳定性,提高固化水泥石的强度,防止气窜,增加水泥环的抗渗能力,保护水敏地层,防止水泥浆滤液污染油气层及水泥浆颗粒对油气层的堵塞。

[0003] 目前,国内现场常用的降失水剂有聚乙烯醇(PVA)。PVA型降失水剂具有价格低、防气窜的优点,在低温下无缓凝作用,且与氯化钙配伍性好,但其高温适应性能差,使用温度最高只能达到95℃。近年来,合成聚合物是抗高温油井水泥降失水剂的主要研究方向。

[0004] 申请号为201410428963.1的中国专利文献公开了一种油井水泥降失水剂及其制备方法,其以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N,N'-二甲基丙烯酰胺(DMAA)、苯乙烯(SM)、富马酸(FA)为单体,制备得到了四元共聚物油井水泥降失水剂。该降失水剂可以在200℃高温饱和食盐水中将水泥浆API失水量控制在50mL以内。但该方法所用单体苯乙烯为非水溶性单体,在水溶液聚合过程中存在着转化率低等问题,在未进行任何后处理的情况下,苯乙烯单体大部分残留在产物中,影响产品性能。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本申请提供一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂、其制备方法和应用,本发明提供的油井水泥降失水剂具有更好的抗高温性能。

[0006] 本发明提供一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 提供单体水溶液,所述单体水溶液包括衣康酸、丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水;

[0008] 2) 将所述单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合,在引发剂存在的条件下进行反应,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂。

[0009] 优选地,所述无机非金属材料选自碳化硅、氮化硅、二氧化硅和氧化铝中的一种或多种。

[0010] 优选地,所述无机非金属材料为粒径为1~30μm的微粉。

[0011] 优选地,所述硅烷偶联剂选自氨丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷中的一种或多种。

[0012] 优选地,所述步骤1)具体为:将衣康酸于40~50℃溶解于水中,再加入丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水,得到单体水溶液;

[0013] 所述丙烯酰胺类单体为丙烯酰胺和N-烷基取代丙烯酰胺中的一种或多种。

[0014] 优选地,所述步骤1)中的单体水溶液用pH调节剂调pH值为6~7,所述pH值调节剂为氢氧化钠和氢氧化钾中的一种或多种;所述步骤2)中,将调pH值后的单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合。

[0015] 优选地,所述步骤2)混合后,升温至55~65℃加入引发剂水溶液,恒温反应6~8h,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂;所述引发剂选自过硫酸铵、过硫酸钾和亚硫酸氢钠中的一种或多种。

[0016] 优选地,以质量份数计,所述单体水溶液包括1~5份的衣康酸、7~20份的丙烯酰胺类单体、4~18份的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸;

[0017] 所述步骤2)中,所述无机非金属材料的质量份数为0.2~5份;所述硅烷偶联剂的质量份数为0.02~0.5份。

[0018] 本发明提供一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂,其由上文所述的制备方法制得。

[0019] 本发明提供如上文所述的无机-有机聚合物油井水泥降失水剂在油井固井中的应用。

[0020] 与现有技术相比,本发明在水溶液环境下,硅烷偶联剂的一端与无机非金属材料表面进行羟基缩合,另一端与含有磺酸基、酰胺基、羧基的水溶性单体进行共聚,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂。本发明通过在现有有机聚合物降失水剂基础上引入无机非金属粒子,且硅烷偶联剂的使用使聚合物具有微交联结构,两方面因素综合作用能显著提高聚合物降失水剂的抗高温能力,从而解决了现有有机聚合物在高温强碱条件下易降解、官能团水解、解吸附等导致的降失水效果下降问题。本发明油井水泥降失水剂所用原料价格适中、制备工艺简单,该降失水剂适用温度范围宽,对水泥浆稠化时间、流变性和水泥石强度影响小。实验结果显示,该降失水剂的有效加量为0.8%~1.5%时,水泥浆在80~230℃、6.9MPa时失水量在60mL以下。

附图说明

[0021] 图1为实施例1所得降失水剂的红外谱图;

[0022] 图2为实施例1所得降失水剂的热重分析图。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,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,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 本发明提供了一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂的制备方法,包括以下步骤:

[0025] 1) 提供单体水溶液,所述单体水溶液包括衣康酸、丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水;

[0026] 2) 将所述单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合,在引发剂存在的条件

下进行反应,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂。

[0027] 本发明的目的之一在于提供抗高温油井水泥降失水剂的制备方法,所得降失水剂具有更好的抗高温性能,利于应用。

[0028] 本发明实施例通过以下技术方案实现,首先制备得到单体水溶液,具体步骤如下:将衣康酸于40~50℃溶解于水中,再加入丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水,得到单体水溶液。所述单体水溶液包括衣康酸、丙烯酰胺类单体、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和水;其中,本发明所述丙烯酰胺类单体可选自丙烯酰胺和N-烷基取代丙烯酰胺中的一种或多种,优选为丙烯酰胺,其性能好、成本低。

[0029] 在本发明的一些具体实施例中,称取一定量的衣康酸(IA)和水置于带有机机械搅拌、温度计、冷凝管的四口烧瓶反应器中,升温至40~50℃,可搅拌15min~30min,使其溶解完全后,再加入一定量的丙烯酰胺类单体如丙烯酰胺(AM),以及加入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和水,得到单体水溶液。

[0030] 以质量份数计,本发明实施例中所述单体水溶液包括1~5份的衣康酸、7~20份的丙烯酰胺类单体、4~18份的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。以质量份数100计,具体为:1.04~4.31份衣康酸溶解于20~30份水中,再加入7~18.83份丙烯酰胺、4.58~16.24份2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和30~50份水。在本发明方案中,由衣康酸、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚得到的有机聚合物体系,其性价比是最佳的。作为优选,所述的单体水溶液用pH调节剂调pH值为6~7;其中,所述pH值调节剂优选为氢氧化钠和氢氧化钾中的一种或多种,更优选为氢氧化钠。

[0031] 本发明实施例称取一定量的无机非金属材料 and 硅烷偶联剂,将两者与所述调pH值后的单体水溶液混合,搅拌。本发明实施例在现有有机聚合物降失水体系中引入纳微米无机非金属粒子,提高抗高温能力。其中,所述无机非金属材料优选选自碳化硅、氮化硅、二氧化硅和氧化铝中的一种或多种,如三氧化二铝(Al_2O_3)、碳化硅(SiC)、氮化硅(SiN)等,更优选为碳化硅或二氧化硅(SiO_2)。在本发明的实施例中,所述无机非金属材料为粒径为1 μm ~30 μm 的微粉。

[0032] 并且,本发明在有机单体聚合过程以及引入无机非金属材料时,通过硅烷偶联剂同时实现共聚和缩聚,使无机材料和有机聚合物连接起来,提高产品的整体性能。不加入硅烷偶联剂的情况下,无机材料无法与有机聚合物连接,会发生相分离而直接沉在反应器底部。

[0033] 在本发明中,所述硅烷偶联剂优选选自氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷(KH-570)、乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)和乙烯基三乙氧基硅烷(A-172)中的一种或多种,更优选为偶联剂KH-550或KH-570。在本发明的一些实施例中,在水溶液环境下硅烷偶联剂的硅氧一端与无机非金属材料表面进行羟基缩合,另一端乙烯基双键与含有磺酸基($-SO_3$)、酰胺基($-CO-NH$)、羧基($-COO^-$)的水溶性单体进行共聚。并且,使用所述硅烷偶联剂,能使聚合物具有微交联结构,进一步提高了聚合物降失水剂的抗高温能力,从而解决了现有有机聚合物降失水效果下降的问题。

[0034] 本发明实施例可称取0.2~5份无机非金属材料 and 0.02~0.5份硅烷偶联剂,置于含有上述单体水溶液的烧瓶中;优选维持温度40~50℃,搅拌15min~30min。其中,所述无机非金属材料的质量份数优选为0.2~3份;所述硅烷偶联剂的质量份数优选为0.02~0.3

份。

[0035] 所述单体水溶液与无机非金属材料 and 硅烷偶联剂混合后,本发明实施例加入引发剂于上述烧瓶中进行反应;本发明优选升温至55~65℃加入引发剂水溶液,恒温反应6h~8h,得到无机-有机聚合物油井水泥降失水剂。在本发明中,所述引发剂优选为过硫酸盐类或其复配的引发剂,更优选选自过硫酸铵、过硫酸钾和亚硫酸氢钠中的一种或多种。本发明实施例可将0.1~0.45份引发剂溶于6.40~9.68份水中,加入烧瓶恒温反应6~8h,即得降失水剂。

[0036] 本发明提供了一种无机-有机聚合物油井水泥降失水剂,其由上文所述的制备方法制得。在本发明的一些实施例中,该降失水剂为衣康酸、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的共聚物,部分与不同的偶联剂共聚,接上不同的无机非金属材料的物质。该降失水剂结构中含有羧基、酰胺基、磺酸基,同时存在硅烷偶联剂结构以及无机非金属粒子。其中,偶联剂与无机非金属材料在整个产品中的比例低于5%。该降失水剂主要通过丙烯酰胺中的酰胺基的氢键吸附大量的水,形成了较厚的吸附水化膜,加上磺酸基和羧基的水化作用,使水泥颗粒体系更加分散,另外聚合物大分子聚结成束堵塞充填于滤饼孔隙之间,改善滤饼质量,有效地降低水泥浆失水量。

[0037] 本发明油井水泥降失水剂所用原料价格适中、制备工艺简单,生产效率高,利于现场使用和工业化生产;该降失水剂适用温度范围宽(80~230℃),具有更好的抗高温能力,热稳定性好,且产品数均分子量在15万~25万之间,在应用中对水泥浆的粘度影响小,利于泵送。

[0038] 本发明提供如上文所述的无机-有机聚合物油井水泥降失水剂在油井固井中的应用。本发明对油井固井所用的水泥体系没有特殊限制,采用本领域技术人员熟知的水泥体系即可,如本发明实施例采用G级油井水泥。在本发明的一些实施例中,120℃以下的水泥浆配方为:G级油井水泥+降失水剂,水灰比:0.44。在本发明的另一些实施例中,120℃以上(含120℃)以上水泥浆配方为:G级油井水泥+35%石英砂+1%~2%降失水剂+2%~4%缓凝剂+0~0.5%分散剂,水灰比:0.59。其中,缓凝剂优选为AMPS聚合物类型,与降失水剂在同一水泥浆体系中的配伍性更佳。

[0039] 本发明所述的降失水剂对水泥浆稠化时间、流变性和水泥石强度影响小。实验结果显示,该降失水剂的有效加量为0.8%~1.5%时,水泥浆在80~230℃、6.9MPa时失水量在60mL以下。

[0040] 为了进一步理解本申请,下面结合实施例对本申请提供的无机-有机聚合物油井水泥降失水剂、其制备方法和应用进行具体地描述。

[0041] 实施例1

[0042] 在装有温度计、冷凝管、搅拌器的500mL四口烧瓶中,加入4.26g IA和60g水,升温至45℃搅拌30min使其溶解完全,再称取30.15g AM和40.59g AMPS溶于150g水中,将其转移至所述四口烧瓶,用NaOH调节溶液pH值至6.5;分别称取7.5g SiC微粉(粒径为3~5μm)、0.75g偶联剂KH-570置于上述烧瓶中,维持温度45℃、搅拌30min后,升温至55℃,将15g含有0.75g引发剂过硫酸铵的水溶液加入该烧瓶中,恒温反应8h后倒出,干燥、粉碎,即得307.1g降失水剂产物;产品分子量为19.5万。

[0043] 对所得产物进行红外和热重分析,结果参见图1和图2。图1为实施例1所得降失水

剂的红外谱图,其中纵坐标为透过率,横坐标为波数;图2为实施例1所得降失水剂的热重分析图,其中浅粗线的为TG,深细线为DSC,波折线为DTG。从图1可以看出,所得产物含有聚合物中的特征基团(-CO-NH、-COO⁻、-SO₃)伸缩、弯曲振动峰;而热重分析可以看出,该产品在263.4℃开始分解,326℃时失重率为6.81%,说明其热稳定性好。

[0044] 实施例2

[0045] 在装有温度计、冷凝管、搅拌器的500mL四口烧瓶中,加入4.5g IA和55g水,升温至50℃搅拌15min使其溶解完全,再称取34.5g AM和36.0g AMPS溶于150g水中,将其转移至所述烧瓶,用NaOH调节溶液pH值至6;分别称取3.75g SiO₂微粉(粒径为20~30μm)、0.19g KH-550置于上述烧瓶中,维持温度40℃、搅拌30min后,升温至60℃,将10g分别含有0.525g过硫酸铵和0.525g亚硫酸氢钠的水溶液加入该烧瓶中,恒温反应8h,干燥、粉碎,即得303.1g降失水剂产物;产品分子量为16.7万。

[0046] 所得产物含有聚合物中的特征基团(-CO-NH、-COO⁻、-SO₃),且热稳定性好。

[0047] 实施例3~8

[0048] 实施例3~8的步骤与实施例1相同,具体反应物质和反应条件如表1所示,分别得到降失水剂。其中,SiN和氧化铝的粒径分别为3~5μm、1~3μm。表1中,对比1是不加无机材料和偶联剂,其它条件与实施例1相同时合成的有机聚合物降失水剂,对比2是不加无机材料和偶联剂,其它条件与实施例2相同时合成的有机聚合物降失水剂。不加入偶联剂的情况下,无机材料无法与有机聚合物连接,会发生相分离,直接沉在底部,无法进行性能评价对比。

[0049] 表1反应物质用量及反应条件表

[0050]

实施例	AM (g)	IA (g)	AMPS (g)	无机材料 (g)	偶联剂 (g)	引发剂 (g)	水(总量) (g)	温度 (℃)	时间 (h)
3	32.58	9.93	47.49	SiN 4.5	A-171 0.45	过硫酸铵 0.45	210	60	6
4	31.56	4.80	53.64	Al ₂ O ₃ 0.9	KH-550 0.18	过硫酸钾 0.90	210	55	7
5	31.62	3.84	24.54	SiC 6.0	A-172 0.6	过硫酸铵/亚 硫酸氢钠 0.42/0.42	240	56	8
6	49.26	12.0	38.34	SiO ₂ 7.5	KH-550 0.63	过硫酸铵 0.90	210	58	8
7	36.12	4.14	19.74	SiC	A-172	过硫酸钾	240	65	6

[0051]

				3.0	0.3g	0.45			
8	39.48	4.80	30.72	SiN 3.75	KH-550 0.19	过硫酸铵 0.75	225	65	7
对比 1	30.15	4.26	40.59	0	0	过硫酸铵 0.75	225	55	8
对比 2	34.5	4.5	36.0	0	0	过硫酸铵/亚 硫酸氢钠 0.525/0.525	225	75	8

[0052] 注：前文所述的100质量份是所有物质的质量份总和，而表1中物料用量是以500mL烧瓶按照总投料300g计算的。

[0053] 实施例9

[0054] 对本发明中实施例1~8和对比1、对比2制得的降失水剂进行性能评价，评价按照中华人民共和国石油天然气行业标准SY/T5504.2-2013《油井水泥外加剂评价方法第二部分：降失水剂》进行，结果如表2所示。

[0055] 表2实施例所得降失水剂的性能评价结果

[0056]

降失水剂编号	测试温度 (°C)	水泥浆配方	初始稠度 (Bc)	失水量 (mL)
实施 例 1	80	G 级水泥+0.8%降失水剂，水灰比 0.44	12	24
	93	G 级水泥+0.8%降失水剂，水灰比 0.44	10	28
	120	G 级水泥+1%降失水剂+2%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂，水灰比 0.59	12	30
	135	G 级水泥+1%降失水剂+2%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂，水灰比 0.59	12	28
	150		4	22
	180	G 级水泥+1%降失水剂+3%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂，水灰比 0.59	12	32
	200	G 级水泥+1.5%降失水剂+4%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂，水灰比 0.59	16	44
	230	G 级水泥+2%降失水剂+4%缓凝剂+35%石英砂	18	56

[0057]

		+0.5%分散剂, 水灰比 0.59		
实施 例 2	150	G 级水泥+1%降失水剂+3%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂, 水灰比 0.59	12	36
	180	G 级水泥+1%降失水剂+4%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂, 水灰比 0.59	14	40
	200	G 级水泥+1.5%降失水剂+4%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂, 水灰比 0.59	14	48
实施 例 3	200	G 级水泥+1.5%降失水剂+4%缓凝剂+35%石英砂 +0.5%分散剂, 水灰比 0.59	12	30
实施 例 4			10	38
实施 例 5			8	60
实施 例 6			10	44
实施 例 7			12	28
实施 例 8			14	32
对比 1			22	26' 气窜 93mL
对比 2			20	102

[0058] 注:表2中百分比%均为BWOC(By Weight of Cement),水泥外加剂中所有加量都是指占水泥的质量分数,这里前文有说明指的是有效含量,即所得产品溶液中含有的有效聚合物占水泥的质量分数。本发明中使用的水泥为华银G级油井水泥,缓凝剂为2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)共聚物,分散剂由卫辉市化工有限公司提供、为磺化醛酮缩合物。

[0059] 由以上内容可以看出,本发明得到的降失水剂在80~230℃范围内可以将水泥浆的失水量控制在60mL以内。而对比1中,26分钟即发生气窜,没有完成一般的30min的失水试验,其降失水效果较差。

[0060] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于使本技术领域的专业技术人员,在不脱离本发明技术原理的前提下,是能够实现对这些实施例的多种修改的,而这些修改也应视为本发明应该保护的范围。

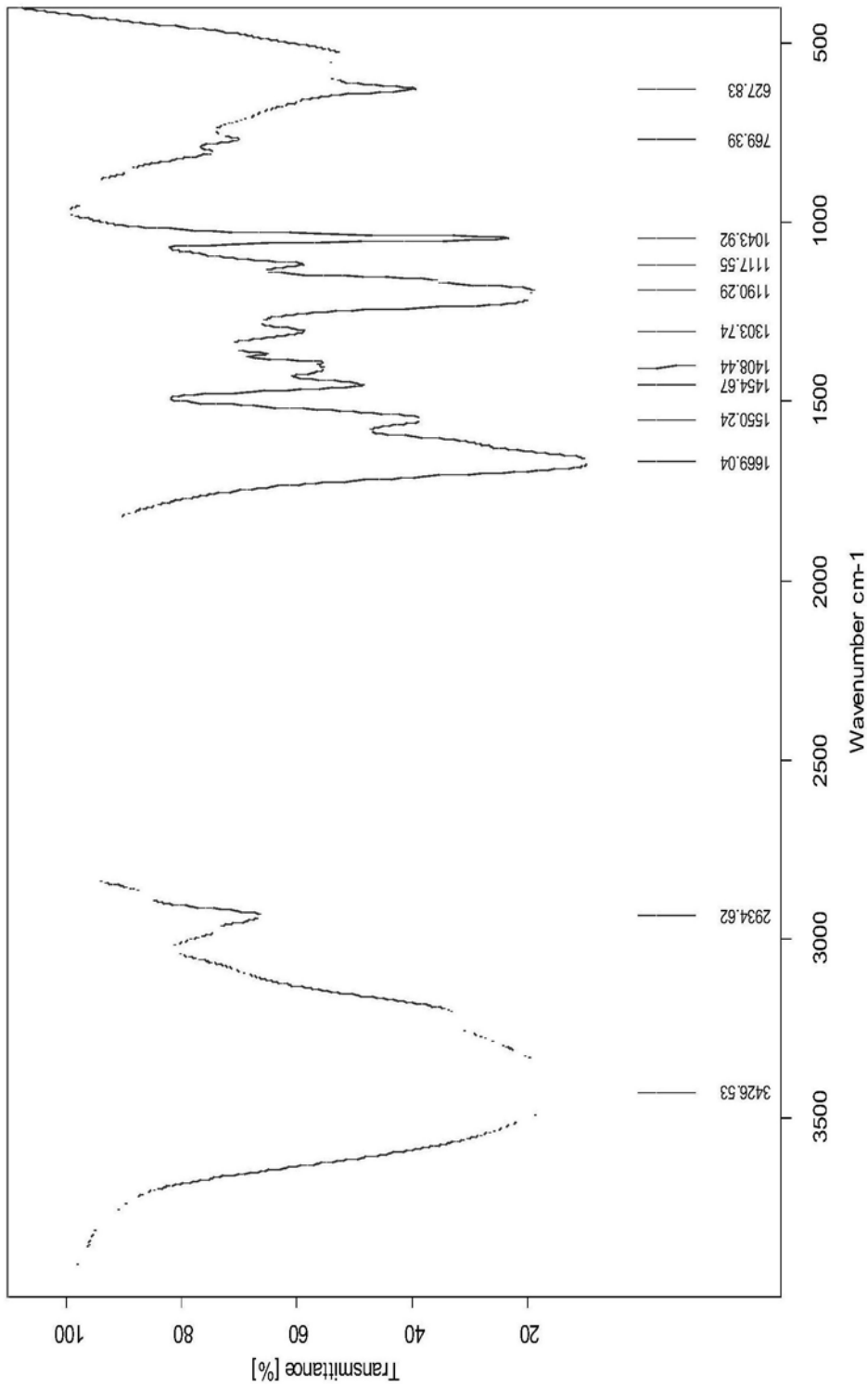


图1

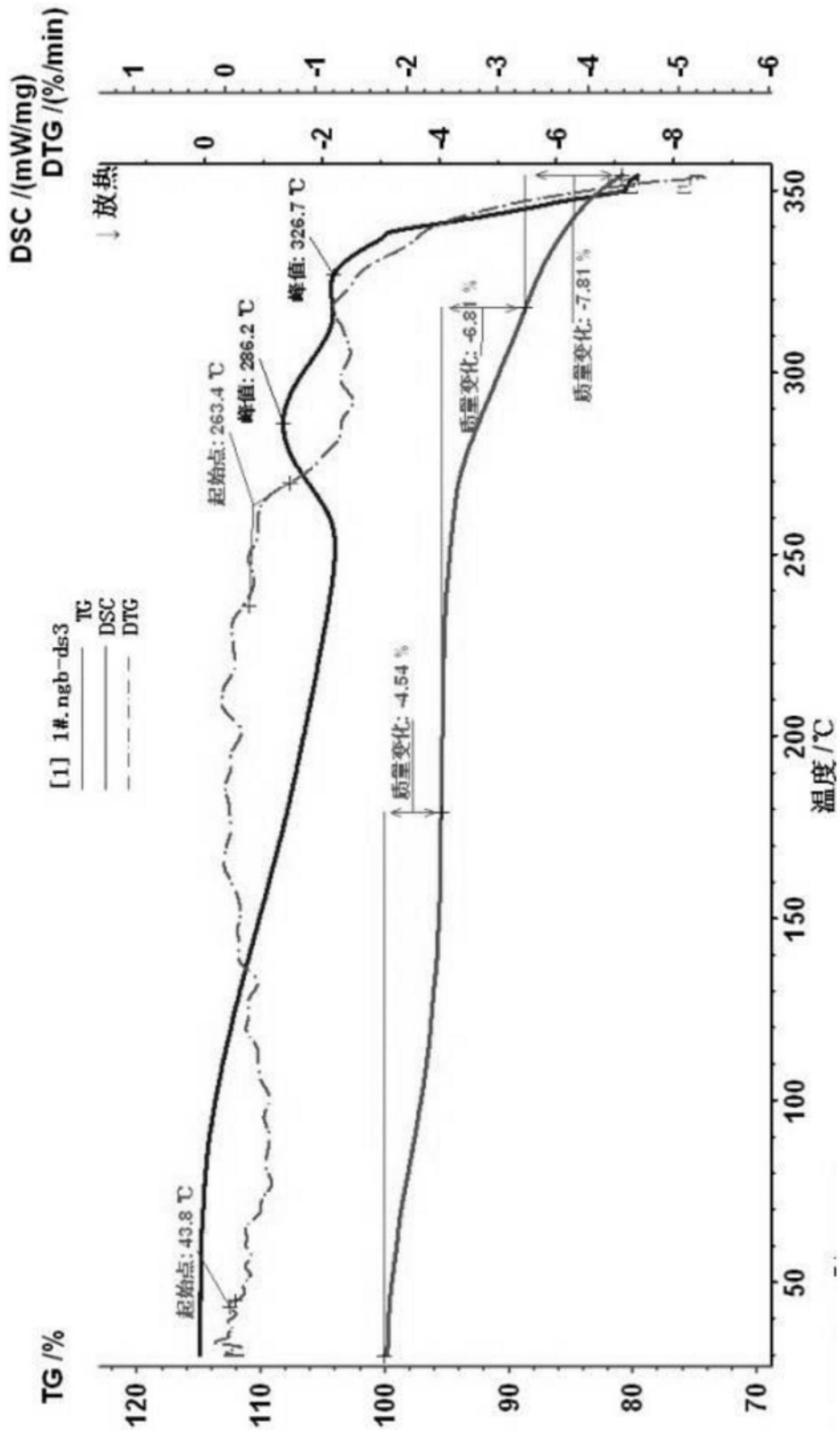


图2