

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6843859号  
(P6843859)

(45) 発行日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(24) 登録日 令和3年2月26日(2021.2.26)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 8/68 (2006.01)	C09K 8/68
E21B 43/267 (2006.01)	E21B 43/267
C08F 222/38 (2006.01)	C08F 222/38
C08F 222/02 (2006.01)	C08F 222/02

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-528958 (P2018-528958)	(73) 特許権者	506018363 サウジ アラビアン オイル カンパニー
(86) (22) 出願日	平成28年12月1日 (2016.12.1)		サウジアラビア国 31311 ダーラン 、イースタン アベニュー 1
(65) 公表番号	特表2019-504142 (P2019-504142A)	(74) 代理人	100097320 弁理士 宮川 貞二
(43) 公表日	平成31年2月14日 (2019.2.14)	(74) 代理人	100155192 弁理士 金子 美代子
(86) 國際出願番号	PCT/US2016/064446	(74) 代理人	100131820 弁理士 金井 俊幸
(87) 國際公開番号	W02017/096055	(74) 代理人	100215049 弁理士 石川 貴志
(87) 國際公開日	平成29年6月8日 (2017.6.8)	(74) 代理人	100100398 弁理士 柴田 茂夫
審査請求日	令和1年12月2日 (2019.12.2)		
(31) 優先権主張番号	62/262,250		
(32) 優先日	平成27年12月2日 (2015.12.2)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高温架橋された破碎流体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

地下層を処理する方法であって：

破碎流体を地下層へ導入するステップであって、

2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位と、アクリルアミドモノマー単位と、アクリル酸モノマー単位又はその塩とを含むコポリマーを含む水性コポリマー組成物と；

金属を含む架橋剤であって、前記コポリマーに対する前記金属の重量比が0.01～0.08の範囲である、金属を含む架橋剤と；を含む破碎流体を地下層へ導入するステップ；及び

架橋された破碎流体を生成するために、前記地下層において前記破碎流体を架橋させるステップ；を備え、

前記コポリマーが、1mol%～25mol%の前記2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含み、

前記破碎流体が、前記破碎流体3785.4リットル(1000ガロン)当たり9.07～22.7kg(20～50ポンド)の前記コポリマーを含み、

前記架橋された破碎流体が、カプセル化された粘性破壊剤を含み、

前記架橋された破碎流体が、少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を少なくとも160分間維持し、

前記架橋された破碎流体が、148.9(300°F)の温度で40s⁻¹のせん断

10

20

速度に曝されたとき、360分後に0.010Pa·s(10cP)未満の粘度を有する  
 地下層を処理する方法。

**【請求項2】**

前記破碎流体中の前記金属の濃度が、0.001wt%~0.024wt%の範囲である、

請求項1に記載の方法。

**【請求項3】**

前記架橋剤が、ジルコニウムを含み、

前記破碎流体が、前記破碎流体3785.4リットル(1000ガロン)当たり11.103kg(25ポンド)の前記コポリマーを含み、

前記コポリマーに対する前記ジルコニウムの重量比が、0.02~0.06の範囲であり、

前記コポリマーが、15mol%の前記2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含み、

前記架橋された破碎流体が、148.9(300°F)の温度で40s<sup>-1</sup>のせん断速度に曝されたとき、前記架橋された破碎流体が、少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を少なくとも160分間維持する、

請求項1に記載の方法。

**【請求項4】**

20

前記架橋剤が、ジルコニウムを含み、

前記破碎流体が、前記破碎流体3785.4リットル(1000ガロン)当たり9.07kg(20ポンド)の前記コポリマーを含み、

前記コポリマーに対する前記ジルコニウムの重量比が、0.02~0.06の範囲であり、

前記架橋された破碎流体が、148.9(300°F)の温度で40s<sup>-1</sup>のせん断速度に曝されたとき、前記架橋された破碎流体が、少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を少なくとも160分間維持する、

請求項1に記載の方法。

**【請求項5】**

30

前記架橋剤が、ジルコニウムを含み、

前記破碎流体が、前記破碎流体3785.4リットル(1000ガロン)当たり13.6kg(30ポンド)の前記コポリマーを含み、

前記コポリマーに対する前記ジルコニウムの重量比が、0.02~0.04の範囲であり、

前記架橋された破碎流体が、204.4(400°F)の温度で40s<sup>-1</sup>のせん断速度に曝されたとき、前記架橋された破碎流体が、少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を少なくとも80分間維持する、

請求項1に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

40

**【技術分野】**

**【0001】**

**【関連出願の相互参照】**

本出願は、2015年12月2日に提出され、「高温架橋された破碎流体」と題された米国仮出願第62/262,250号の優先権を主張し、前記米国仮出願は参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

**【0002】**

本書は、水圧破碎操作に用いられる方法及び組成物に関し、特に232.2(450°F)以上の温度まで適合する、方法及び組成物に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0003】

水圧破碎操作には、一般に多糖類ベースの流体、例えばグアー流体、を用いるが、その主たる理由は、豊富にあること、そしてコストが比較的低いこと、また、高pH（例えば、9.5超）で調合した場合でも176.7（350°F）まで機能することである。しかし、ほとんどのグアーベース破碎流体の大きな欠点の1つは、透過性を低下させる性向を持つ、グアー中の不溶性残渣である。グアーベース流体を高pHで用いる際のもう1つの欠点は、高pHで2価のイオンスケールを形成する性向である。一般に、熱的に安定した合成ポリマー、例えばアクリルアミドベースポリマーは、残渣を残さないと考えられる。これらのポリマーは、約148.9～232.2（約300～450°F）以上での破碎流体の調製に用いることができる。しかし、高用量のアクリルアミドベースポリマーは、不完全な分解などの要因のため、油層障害を引き起こすことがある。

10

## 【発明の概要】

## 【0004】

第1の一般的態様において、破碎流体（フラクチャリング流体）は、水性コポリマー組成物と架橋剤との混合物を含む。水性コポリマー組成物は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位、アクリルアミドモノマー単位、及びアクリル酸モノマー単位を有するコポリマーを含む。アクリル酸モノマー単位は、アクリル酸の塩の形態であってもよい。架橋剤は金属を含む。場合により、架橋剤は、水混和性非水溶媒中に存在する。コポリマーに対する金属の重量比は0.01～0.08の範囲である。

20

## 【0005】

第2の一般的態様は、第1の一般的態様の破碎流体を含み、コポリマーは1mol%～55mol%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含み、架橋剤は、温度148.9（300°F）及びpH7未満で少なくとも0.500Pa·s（500cP）の粘度を有する架橋された流体を生成するのに十分な量で存在する。

## 【0006】

第3の一般的態様において、地下層の処理は、第1の一般的態様の破碎流体を地下層へ導入するステップと、地下層において破碎流体を架橋させて架橋された破碎流体を生成するステップとを含む。

30

## 【0007】

第1、第2、及び第3の一般的態様の実施は、以下の特徴の1つ以上を含んでもよい。

実施の形態によっては、コポリマーに対する金属の重量比は0.02～0.06の範囲である。

## 【0008】

実施の形態によっては、コポリマーは、1mol%～55mol%、1mol%～40mol%、又は1mol%～25mol%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含む。特定の実施の形態によっては、コポリマーはターポリマーである。

40

## 【0009】

実施の形態によっては、破碎流体は、ゲル安定剤、粘土安定剤、粘性破壊剤、プロパント、及びpH調節剤のうちの少なくとも1種を含む。一の実施の形態において、破碎流体はpH調節剤を含み、破碎流体のpHは2～7又は3～6.5の範囲である。場合により、破碎流体中の担持流体（carrier fluid）は、50mg/Lと50,000mg/Lとの間の総溶解固形分を有してもよい。特定の場合、破碎流体中のジルコニウムの濃度は、0.001wt%～0.024wt%の範囲である。破碎流体は典型的には、破碎流体3785.4リットル（1000ガロン）当たり9.07～22.7kg（20～50ポンド）のコポリマーを含む。

## 【0010】

実施の形態によっては、架橋後、ゲルが148.9～204.4（300°F～4

50

00°F)の範囲の温度で $40\text{ s}^{-1}$ のせん断速度に曝されたとき、破碎流体は、少なくとも $0.500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $500\text{ cP}$ )の粘度を少なくとも80分間有する。実施の形態によっては、架橋剤は、水混和性非水性流体を含む。実施の形態によっては、架橋剤はジルコニウムを含み、破碎流体は破碎流体 $3785.4$ リットル( $1000$ ガロン)当たり $11.3\text{ kg}$ ( $25$ ポンド)のコポリマーを含み、コポリマーに対するジルコニウムの重量比は約 $0.02$ ~約 $0.04$ の範囲であり、コポリマーは $15\text{ wt\%}$ の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含み、架橋された破碎流体が $148.9$ ( $300^{\circ}\text{F}$ )の温度で $40\text{ s}^{-1}$ のせん断速度に曝されたとき、架橋された破碎流体は少なくとも $0.500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $500\text{ cP}$ )の粘度を最大180分間維持する。  
特定の実施の形態において、架橋された破碎流体は粘性破壊剤を含み、少なくとも $0.500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $500\text{ cP}$ )の粘度を最大160分間維持し、架橋された破碎流体が $148.9$ ( $300^{\circ}\text{F}$ )の温度で $40\text{ s}^{-1}$ のせん断速度に曝されたとき、360分後に $0.010\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $10\text{ cP}$ )未満の粘度を有する。

## 【0011】

実施の形態によっては、架橋剤はジルコニウムを含み、破碎流体は破碎流体 $3785.4$ リットル( $1000$ ガロン)当たり $9.07\text{ kg}$ ( $20$ ポンド)のコポリマーを含み、コポリマーに対するジルコニウムの重量比は約 $0.02$ ~約 $0.04$ の範囲であり、架橋された破碎流体が $148.9$ ( $300^{\circ}\text{F}$ )の温度で $40\text{ s}^{-1}$ のせん断速度に曝されたとき、架橋された破碎流体は少なくとも $0.500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $500\text{ cP}$ )の粘度を最大180分間維持する。

## 【0012】

実施の形態によっては、架橋剤はジルコニウムを含み、破碎流体は破碎流体 $3785.4$ リットル( $1000$ ガロン)当たり $13.6\text{ kg}$ ( $30$ ポンド)のコポリマーを含み、コポリマーに対するジルコニウムの重量比は約 $0.02$ ~約 $0.04$ の範囲であり、架橋された破碎流体が $204.4$ ( $400^{\circ}\text{F}$ )の温度で $40\text{ s}^{-1}$ のせん断速度に曝されたとき、架橋された破碎流体は少なくとも $0.500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ( $500\text{ cP}$ )の粘度を最大80分間維持する。

## 【0013】

第1、第2、及び第3の一般的態様の利点としては、コポリマー中の低レベルの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位、破碎流体における低コポリマー配合量、低い架橋剤対コポリマー比、及び架橋された破碎流体の存在下での粘性破壊剤による急速な粘度低下が挙げられる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】図1は、例示の架橋された破碎流体についての粘度対時間のプロットを示す。  
【図2】図2は、例示の架橋された破碎流体についての粘性破壊剤を含む場合と含まない場合の粘度対時間のプロットを示す。

## 【図3】図3は、例示の架橋された破碎流体についての粘度対時間のプロットを示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

開示する主題の特定の実施の形態について詳細に言及する。開示の主題を列挙する特許請求の範囲と併せて説明するが、当然ながら、例示の主題により、特許請求の範囲を開示の主題に限定する意図はない。

## 【0016】

定義

範囲の形式で表された値は、範囲の限界として明示的に示された数値だけを含むのではなく、その範囲に包含される個々の数値又は部分範囲も全て、あたかも各数値及び部分範囲が明示的に示されているかの如く、含むものと柔軟に解釈すべきである。例えば、「約 $0.1\%$ ~約 $5\%$ 」又は「約 $0.1\%$ ~ $5\%$ 」という範囲は、約 $0.1\%$ ~約 $5\%$ だけでなく、示された範囲内の個々の値(例えば、 $1\%$ 、 $2\%$ 、 $3\%$ 、及び $4\%$ )及び部分範囲

10

20

30

40

50

(例えば、0.1%～0.5%、1.1%～2.2%、3.3%～4.4%)も含むものと解釈すべきである。「約X～Y」という記述は、別段の指示がない限り「約X～約Y」と同じ意味である。同様に、「約X、Y、又は約Z」という記述は、別段の指示がない限り「約X、約Y、又は約Z」と同じ意味である。

#### 【0017】

本書において、用語「1つの(a)」、「1つの(an)」又は「その(the)」は、文脈上明確に他の指示がある場合を除き、1つ又は2つ以上を含めるために使用される。用語「又は」は、別段の指示がない限り非排他的な「又は」を指すように使用される。「AとBの少なくとも一方」という記述は、「A、B、又はAとB」と同じ意味である。加えて、当然ながら、本開示において採用され、別途定義されていない表現又は語法は、説明のみを目的としたものであり、限定を目的としたものではない。節見出しの使用は、本書を読む際の助けとなることを意図したものであり、限定するものと解釈すべきではない。ある節見出しに関連する情報が、その特定の節の中に現れることもあれば外に現れることがある。

10

#### 【0018】

本明細書に記載する製造方法において、工程は、時間的順序又は操作順序が明示的に記載されている場合を除いて、任意の順序で行うことができる。更に、特定の工程は、明示的な請求項の文言が別々に行うことについて述べていない限り、同時に行うことができる。例えば、クレームされたXを行う工程とクレームされたYを行う工程は、単一の操作において同時に行うことができ、結果として生じるプロセスは、クレームされたプロセスの文字通りの範囲内に含まれる。

20

#### 【0019】

用語「約」は、本明細書において用いる場合、値又は範囲において一定程度、例えば、記載された値又は記載された範囲の限界の10%以内、5%以内、又は1%以内の変動を許容する。

#### 【0020】

用語「実質的に」は、本明細書において用いる場合、少なくとも約50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、又は少なくとも約99.999%以上というような、大多数又は大部分を指す。

30

#### 【0021】

本明細書において用いる場合、用語「ポリマー」は、少なくとも1種の反復単位を有する分子を指し、コポリマーを含むことができる。

#### 【0022】

用語「コポリマー」は、本明細書において用いる場合、少なくとも2種の異なる反復単位を含むポリマーを指す。コポリマーは、任意適切な数の反復単位を含むことができる。

#### 【0023】

本明細書において用いる場合、用語「破碎流体」は、水圧破碎操作時に下げ孔内で使用される流体又はスラリーを指す。

#### 【0024】

40

本明細書において用いる場合、用語「流体」は、ガス、液体、ゲル、固形分の多いスラリー、並びに臨界及び超臨界物質を指す。

#### 【0025】

本明細書において用いる場合、用語「地下物質」又は「地下層」は、海底の表面下を含め、地表面下の任意の物質を指す。例えば、地下層又は地下物質は、坑井の任意の区域、及び坑井と流体接触する地下の石油又は水を産出する地層又は領域の任意の区域とすることができます。地下層に物質を配置することは、物質を坑井の任意の区域、又はそれと流体接触する任意の地下領域と接触させることを含む。地下物質は、坑井内に配置する任意の物質、例えばセメント、ドリルシャフト、ライナー、配管、ケーシング、又はスクリーンを含むことができ、物質を地下層に配置することは、こうした地下物質と接触させること

50

を含むことができる。実施例によつては、地下層又は地下物質は、液体若しくはガス状の石油物質若しくは水を産出できる任意の地下にある領域、又はそれと流体接触する地下にある任意の区域とすることができる。例えば、地下層又は地下物質は、破碎が望まれる領域、亀裂又は亀裂を取り囲む領域、及び流路又は流路を取り囲む領域のうちの少なくとも1つとすることができる、亀裂又は流路は、場合により地下の石油又は水を産出する領域に直接又は1つ以上の亀裂又は流路を介して流体接続していてもよい。

#### 【0026】

本明細書において用いる場合、「地下層の処理」は、地下の石油又は水を産出する地層又は領域からの水又は石油物質の抽出を対象とする、例えば、掘削、刺激、水圧破碎、浄化、酸性化、仕上げ、セメンチング、修復処理、水制御、放棄などを含む、任意の活動を含むことができる。10

#### 【0027】

本明細書において用いる場合、下げる孔内の「流路」は、地下の2カ所を流体接続する任意適切な地下の流路を含むことができる。流路は、石油又は水が地下の1カ所から坑井に、又はその逆に流れのに十分なものとすることができます。流路は、水圧亀裂、並びにスクリーン、砂利パック、樹脂接合プロパント又は亀裂内に配されたプロパントを含むプロパント、及び砂を横断する流体接続部のうちの少なくとも一方を含むことができる。流路は、流体が流れることができ自然の地下通路を含むことができる。実施の形態によつては、流路は、水源とすることができます、水を含むことができる。実施の形態によつては、流路は石油源とすることができます、石油を含むことができる。実施の形態によつては、流路は、それに接続する坑井、亀裂、又は流路から水、下げる孔内流体、又は産出される炭化水素のうちの少なくとも1種を迂回させるのに十分なものとすることができます。20

#### 【0028】

##### 架橋された破碎流体系及び組成物

本書において提供されるのは、破碎流体及び架橋された破碎流体である。破碎流体は、コポリマー含む水性組成物と、架橋剤を含む架橋溶液とを含む。架橋された破碎流体は、コポリマーと架橋剤との架橋生成物を含む。

#### 【0029】

場合により、コポリマーは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMP SA)、アクリルアミド、及びアクリル酸又はその関連塩という少なくとも3種のモノマー単位を含む。コポリマーは、典型的には55mol%未満のAMP SAを有する。場合により、コポリマーは、20mol%未満のAMP SAを有する。場合により、コポリマーは、1mol%と55mol%の間、1mol%と40mol%の間、1mol%と25mol%の間、10mol%と30mol%の間、12mol%と20mol%の間、又は13mol%と17mol%の間のAMP SAを有する。場合により、コポリマーは、約1mol%、5mol%、10mol%、20mol%、25mol%、30mol%、35mol%、40mol%、45mol%、50mol%、又は55mol%のAMP SAを有する。コポリマーは、約15mol%のAMP SAを有することもできる。コポリマーは、約0.1mol%～約30mol%のアクリル酸を有することができる。場合により、コポリマーは、AMP SA、アクリルアミド、及びアクリル酸又はその関連塩を含むターポリマーである。ターポリマーは、55mol%未満のAMP SAを有する。場合により、ターポリマーは、20mol%未満のAMP SAを有する。場合により、ターポリマーは、5mol%と40mol%の間、10mol%と30mol%の間、12mol%と20mol%の間、又は13mol%と17mol%の間のAMP SAを有する。場合により、ターポリマーは、約5mol%、10mol%、20mol%、25mol%、30mol%、35mol%、40mol%、45mol%、50mol%、又は55mol%のAMP SAを有する。ターポリマーは、約15mol%のAMP SAを有することもできる。ターポリマーは、約0.1mol%～約30mol%のアクリル酸を有することができる。一実施の形態において、アクリル酸の量は、0mol%を超える。304050

## 【0030】

本明細書において提供されるコポリマーは、架橋剤と組み合わせて、低ポリマー配合量で効率的なプロパント輸送流体として機能する架橋された流体を生成できる。例えば、コポリマー濃度が 1 0 0 0 ガロン当たり 3 0 ポンド ( p p t g , pounds per thousand gallons ) 未満の破碎流体は、架橋剤と組み合わせた場合、低架橋剤 / コポリマー比であっても 2 3 2 . 2 ( 4 5 0 ° F ) 以上で用いるための架橋された流体を生成できることが発見されている。場合により、破碎流体は、 5 0 p p t g 未満、 3 5 p p t g 未満、 3 0 p p t g 未満、 2 5 p p t g 未満、又は 2 0 p p t g 未満の濃度のコポリマーを有する。場合により、破碎流体は、 1 0 と 4 0 p p t g の間、 1 5 と 3 5 p p t g の間、又は 2 0 と 3 0 p p t g の間の濃度のコポリマーを含む。場合により、破碎流体は、約 1 0 p p t g 10 、 1 5 p p t g 、 2 0 p p t g 、 2 5 p p t g 、 3 0 p p t g 、 3 5 p p t g 、 4 0 p p t g 、 4 5 p p t g 、又は 5 0 p p t g の濃度のコポリマーを含む。例えば、 2 0 4 . 4 ( 4 0 0 ° F ) の用途では、約 3 0 p p t g の濃度でコポリマーを含む破碎流体を用いることができる。例えば、 1 4 8 . 9 ( 3 0 0 ° F ) の用途では、約 2 0 p p t g の濃度でコポリマーを含む破碎流体を用いることができる。

## 【0031】

A M P S A 、アクリルアミド、及びアクリル酸又はその関連塩のター・ポリマーは、特定量の A M P S A 、アクリル酸、及びアクリルアミドを共重合することによって得てもよい。ター・ポリマーは、 A M P S A とアクリルアミドを最初に重合し、アクリルアミドモノマー単位とアクリル酸モノマー単位のモル数が最初に採用されたアクリルアミドの総モル数に等しくなるようにアクリルアミドを加水分解して所望量のアクリル酸を生成することによっても生成できる。コポリマーは、油中水型エマルション若しくは懸濁液濃縮物として、又は水性流体に溶解させた固体として採用できる。 20

## 【0032】

本明細書において提供される破碎流体は、コポリマーに対して低い割合の架橋剤を含むことができる。適切な架橋剤は、典型的には金属を含む。場合により、架橋剤は、ジルコニウムを含む。適切なジルコニウム架橋剤は、非限定例として、ジルコニウムが配位子、例えば乳酸塩（例えば、乳酸ナトリウムジルコニウム）、トリエタノールアミン、アルコキシド（例えば、イソプロポキシド及びプロポキシド）、 2 , 2 ' - イミノジエタノール、及びこれらの配位子の混合物と錯体を形成しているジルコニウム錯体を含む。架橋剤は、適切には、水性流体、非水性流体、又は液体（例えば、 n - プロパノールなどのアルコール）、及び水性溶媒と水混和性非水溶媒の組み合わせ（例えば、アルコールとアミノアルコール）に溶解させてよい。 D o r f K e t a l から n - プロパノール溶液として入手可能な T Y Z O R 2 1 2 は、 Z r 架橋剤の一の例である。 2 0 p p t g ~ 3 0 p p t g のコポリマーが破碎流体中に存在し、架橋溶液が T Y Z O R 2 1 2 である場合、コポリマーに対する Z r の重量比は、約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 0 8 （例えば約 0 . 0 2 ~ 約 0 . 0 6 又は約 0 . 0 2 ~ 約 0 . 0 4 ）の範囲であってもよく、破碎流体中の Z r の重量パーセンテージは、約 0 . 0 0 1 w t % ~ 約 0 . 0 2 4 w t % の範囲であってもよい。破碎流体に適する架橋剤は、チタン（ T i ）架橋剤を更に含んでもよい。適切なチタネート（チタン酸）架橋剤は、非限定例として、乳酸塩及びトリエタノールアミン、並びにそれらの混合物などの配位子を含み、場合によってヒドロキシ酢酸で緩効化されたチタネート（チタン酸）架橋剤が挙げられる。破碎流体に適する架橋剤は、アルミニウム（ A l ）架橋剤、クロム（ C r ）架橋剤、鉄（ F e ）架橋剤、ハフニウム（ H f ）架橋剤、及びそれらの組合せを更に含んでもよい。場合により、約 7 w t % ~ 約 2 0 w t % の金属架橋剤を含む架橋溶液は、約 0 . 1 g p t ~ 約 5 . 0 g p t 、約 0 . 5 g p t ~ 約 1 . 5 g p t 、又は約 0 . 9 ~ 約 1 . 1 g p t の破碎流体濃度で存在できる。 30

## 【0033】

本明細書において提供される破碎流体は、 A M P S A の m o l % が高いコポリマーを含む、及び / 又はコポリマー配合量が高い他の破碎流体と比較して、同様の、又は良好なゲル熱安定性を有する。場合により、本明細書に記載するコポリマー配合量が 2 5 p p t g 40 50

である破碎流体は、148.9 (300°F) の温度で  $40\text{ s}^{-1}$  のせん断速度に曝されたとき、少なくとも 0.500 Pa·s (500 cP) の粘度を 20 ~ 180 分間維持する。場合により、本明細書に記載するコポリマー配合量が 20 pptg である破碎流体は、流体系が 148.9 (300°F) の温度で  $40\text{ s}^{-1}$  のせん断速度に曝されたとき、少なくとも 0.500 Pa·s (500 cP) の粘度を 40 ~ 180 分間維持する。場合により、本明細書において提供されるコポリマー配合量が 30 pptg である破碎流体は、流体系が 204.4 (400°F) の温度で  $40\text{ s}^{-1}$  のせん断速度に曝されたとき、少なくとも 0.500 Pa·s (500 cP) の粘度を 50 ~ 80 分間維持する。これらの破碎流体は、プロパント輸送のための十分な時間を提供できる。

## 【0034】

10

本明細書において提供される破碎流体は、148.9 (300°F) と 232.2 (450°F) の間、又はそれ以上の温度で用いることができ、典型的には pH が 5 ~ 7 又は 5.5 ~ 6.5 の範囲である。加えて、高架橋剤濃度を必要としないことで、破碎流体に関連するコストを更に低減する。

## 【0035】

場合により、本明細書において提供される破碎流体は、本明細書において提供されるコポリマーを水性担持体、例えば水、と混合することによって形成される。水性担持体としては、水、淡水、塩水、生成水、逆流水、半塩水、Arab-D-ブライン (Arab-D-brine)、海水、又はそれらの組合せを挙げることができる。場合により、水は野外水である。場合により、野外水は、50,000 mg/L 未満の総溶解固形分 (TDS) を有する。場合により、野外水は、500 と 20,000 mg/L の間の TDS、700 と 10,000 mg/L の間の TDS、800 と 2000 mg/L の間の TDS、又は 1,000 と 1,500 mg/L の間の TDS を有する。場合により、野外水は、約 500 mg/L の TDS、600 mg/L の TDS、700 mg/L の TDS、800 mg/L の TDS、900 mg/L の TDS、1,000 mg/L の TDS、1,200 mg/L の TDS、1,400 mg/L の TDS、2,000 mg/L の TDS、5,000 mg/L の TDS、10,000 mg/L の TDS、20,000 mg/L の TDS、又は約 50,000 mg/L の TDS を有する。

20

## 【0036】

30

場合により、破碎流体は、ゲル安定剤、粘土安定剤、又は他の適切な添加剤のうちの少なくとも 1 種を含む。場合により、ゲル安定剤は酸化防止剤を含む。場合により、ゲル安定剤は、フェノール、ポリフェノール、ジ-tert プチルアルキルフェノール、ヒドロキノン、アピゲニン、レスベラトロール、アスコルビン酸、トコフェロール、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ尿素、又はこれらの組み合わせを含む。場合により、粘土安定剤は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニア、塩化テトラメチルアンモニウム (TMAc)、他の第四級分子、又はこれらの組み合わせを含む。場合により、臭化物、例えば臭化ナトリウム又は臭化カリウムが含まれる。

## 【0037】

40

場合により、破碎流体は、pH 調節剤を含む。例えば、破碎流体は、酢酸溶液、酢酸 / 酢酸緩衝液溶液、又は塩酸を含むことができる。場合により、約 2 と 7、3 と 6.5、及び 5 と 5.5 の間、又は、約 5 と 7 若しくは 5.5 と 6.5 の間の pH を達成するために酸が破碎流体に添加される。

## 【0038】

50

場合により、破碎流体は、コポリマー、架橋剤、ゲル安定剤、及び粘土安定剤を含む。コポリマーは、アクリルアミド、アクリル酸、及び約 15 mol % の AMPSA を含む。架橋剤は、約 12.4 wt % の Zr を含む架橋溶液の形態である。場合により、コポリマーは、約 30 pptg の濃度で存在し、架橋溶液は、約 0.9 g ppt の濃度で存在し、ゲル安定剤は、ゲル安定剤溶液として約 3.0 g ppt の濃度で存在し、粘土安定剤は、粘土安定剤溶液として約 2 g ppt の濃度で存在する。場合により、コポリマーは、約 25 pp

t g の濃度で存在し、架橋溶液は、約 0 . 9 g p t の濃度で存在し、ゲル安定剤は、約 0 . 5 g p t の濃度で存在し、粘土安定剤は、約 2 g p t の濃度で存在する。場合により、コポリマーは、約 2 0 p p t g の濃度で存在し、架橋溶液は、約 1 . 1 g p t の濃度で存在し、ゲル安定剤は、約 0 . 4 g p t の濃度で存在し、粘土安定剤は、約 2 g p t の濃度で存在する。

#### 【 0 0 3 9 】

場合により、破碎流体は、ターポリマー、架橋剤、ゲル安定剤、及び粘土安定剤を含む。ターポリマーは、アクリルアミド、アクリル酸、及び約 1 5 m o 1 % の A M P S A を含む。架橋剤は、約 1 2 . 4 w t % の Z r を含む架橋溶液の形態である。場合により、ターポリマーは、約 3 0 p p t g の濃度で存在し、架橋剤は、約 0 . 9 g p t の濃度で存在し、ゲル安定剤は、約 3 . 0 g p t の濃度で存在し、粘土安定剤は、約 2 g p t の濃度で存在する。場合により、ターポリマーは、約 2 5 p p t g の濃度で存在し、架橋溶液は、約 0 . 9 g p t の濃度で存在し、ゲル安定剤は、約 0 . 5 g p t の濃度で存在し、粘土安定剤は、約 2 g p t の濃度で存在する。場合により、ターポリマーは、約 2 0 p p t g の濃度で存在し、架橋剤は、約 1 . 1 g p t の濃度で存在し、ゲル安定剤は、約 0 . 4 g p t の濃度で存在し、粘土安定剤は、約 2 g p t の濃度で存在する。

#### 【 0 0 4 0 】

一の実施の形態において、破碎流体は、金属を含む架橋剤とコポリマーを含む水性コポリマー組成物とを含み、コポリマーは、2 - アクリル - アミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位、アクリルアミドモノマー単位、及びアクリル酸モノマー単位又はその塩を含む。コポリマーは、1 m o 1 % ~ 5 5 m o 1 % の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含んでもよい。コポリマーに対する金属の重量比は、0 . 0 1 ~ 0 . 0 8 の範囲である。破碎流体の pH は、約 5 ~ 約 7、又は約 5 . 5 ~ 約 6 . 5 の範囲であってもよい。一の実施の形態において、架橋剤は、温度 1 4 8 . 9 ( 3 0 0 ° F ) 及び pH 6 . 5 で少なくとも 0 . 5 0 0 P a · s ( 5 0 0 c P ) の粘度を有する架橋された流体を生成するのに十分な量で存在する。

#### 【 0 0 4 1 】

場合により、破碎流体は、プロパントを含む。プロパントの例としては、砂、砂利、ガラスピーズ、ポリマービーズ、殻及び種子(例えばクルミ殻)由来の粉碎物、及び人工材料(例えばセラミックプロパント、ボーキサイト、テトラフルオロエチレン材料)、果樹核材料、加工木材、バインダから調製した複合粒子、並びに微粒子グレードの粒子、例えばシリカ、アルミナ、ヒュームドシリカ、カーボンブラック、グラファイト、雲母、二酸化チタン、メタケイ酸塩、ケイ酸カルシウム、カオリーン、タルク、ジルコニア、ホウ素、フライアッシュ、中空ガラス微小球、固体ガラス、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 4 2 】

#### 実験

#### 化学物質 :

M 1 - 以下の実施例で用いるターポリマーは、1 5 m o 1 % の 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸( A M P S A )、5 m o 1 % のアクリル酸( A A )、及び 8 0 m o 1 % のアクリルアミド( A M )を含有する油中水型エマルションの形態である( 3 0 % 活性)。

M 2 - 2 0 % 酢酸溶液 ; M 2 ' - 酢酸 / 酢酸緩衝液溶液。

M 3 - Z r 架橋剤( T Y Z O R 2 1 2 、 1 6 . 7 5 w t % の Z r O 2 と 1 2 . 4 w t % の Z r を含む)。

M 4 - ゲル安定剤( C E L B 2 2 5 - 0 1 0 - 2 、 C h e m E O R から入手可能)。

M 5 - 粘土安定剤、5 0 % 塩化テトラメチルアンモニウム( T M A C )( P A C S - 1 5 0 L 、 P r e c i s i o n A d d i t i v e s から入手可能)。

#### 【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

実施例1：第1の実施例では、合成野外水（TDS約1200mg/L）、30ppt gのターポリマー（M1）、1.9gptの20%酢酸溶液（M2）、4gptのゲル安定剤（M4）、2gptの粘土安定剤（M5、50%TMAc）、および0.8gptのZr架橋剤（M3、12.4wt%のZrを含む）を含む破碎流体を調製した。混合流体のpHは5.4であった。ターポリマーM1に対するZrの重量比は約0.03であった。結果として得られた架橋された破碎流体の40s<sup>-1</sup>のせん断速度での粘度を204.4（400°F）で測定した。図1のプロット100は、温度対時間を示し、プロット102は、架橋された破碎流体の粘度対時間を示す。破碎流体は、40s<sup>-1</sup>のせん断速度で0.500Pa·s（500cP）を超える粘度を87分にわたり維持した。

## 【0044】

10

実施例2：第2の実施例では、合成野外水（TDS約1200mg/L）、25ppt gのターポリマー（M1）、3.5gptの20%酢酸／酢酸緩衝液溶液（M2'）、0.5gptのゲル安定剤（M4）、2gptの粘土安定剤（M5）、及び0.5gptのZr架橋剤M3（12.4wt%のZrを含む）を含む破碎流体を調製した。混合流体のpHは、5.4であった。ターポリマーM1に対するZrの重量比は、約0.02であった。結果として得られた架橋された破碎流体の40s<sup>-1</sup>のせん断速度での粘度を148.9（300°F）で測定した。図2のプロット200は、温度対時間を示す。プロット202は、粘性破壊剤の非存在下での架橋された破碎流体の粘度対時間を示す。プロット204は、粘性破壊剤として4pptgのカプセル化された臭素酸ナトリウム（例えば、約70wt%の臭素酸ナトリウム、残部がコーティング）を含む架橋された破碎流体の粘度対時間を示す。粘性破壊剤を含む架橋された破碎流体は、40s<sup>-1</sup>のせん断速度で0.500Pa·s（500cP）を超える粘度を160分の間維持した。6時間後、分解された流体の粘度は0.010Pa·s（10cP）未満であり、カプセル化された臭素酸ナトリウムが破碎流体を分解できることを示している。架橋された破碎流体は、プロパントを懸濁させることができ、分解された流体はゲル残渣を含有しないことが判明した。

20

## 【0045】

実施例3：第3の実施例では、合成野外水（TDS約1200mg/L）、20ppt gのターポリマー（M1）、3gptの20%酢酸／酢酸緩衝液溶液（M2'）、1gptのゲル安定剤（M4）、2gptの粘土安定剤（M5）、0.5gptのZr架橋剤（M3、12.4wt%のZrを含む）を含む破碎流体を調製した。混合流体のpHは5.6であった。ターポリマーM1に対するZrの重量比は約0.028であった。結果として得られた架橋された破碎流体の40s<sup>-1</sup>のせん断速度での粘度を148.9（300°F）で測定した。図3のプロット300は、温度対時間を示す。プロット302は、架橋された破碎流体の粘度対時間を示す。破碎流体は、40s<sup>-1</sup>のせん断速度で0.500Pa·s（500cP）を超える粘度を2.5時間以上にわたり維持した。

30

## 【0046】

40

これらの結果は、アクリルアミド、アクリル酸、及び15mol%未満のAMPSAを含むターポリマーを有する架橋された破碎流体を、148.9～204.4（300°F～400°Fの温度で、低コポリマー濃度（例えば、20～30pptg）で採用できることを示している。レオロジ研究の結果は、この温度範囲における低コポリマー配合量の破碎流体の優れた架橋性能及び熱安定性を実証している。これらの破碎流体は、十分なプロパント輸送粘度を有し、酸化剤タイプの破壊剤を用いた効率的な浄化を可能とし、効率的な浄化、油層障害の低減、流体伝導率の向上、及び生産率の上昇を促進する。

## 【0047】

他の実施の形態

当然ながら、実施の形態をその詳細な説明と共に記載したが、先の説明は、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲を例示するものであり、本発明の範囲を限定するものではない。他の態様、利点、及び変形は、以下の特許請求の範囲に含まれる。

[第1の局面]

50

破碎流体であつて：

2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位と、アクリルアミドモノマー単位と、アクリル酸モノマー単位又はその塩とを含むコポリマーを含む水性コポリマー組成物と；

金属を含む架橋剤と；の混合物を備え、

前記コポリマーに対する前記金属の重量比が、0 . 0 1 ~ 0 . 0 8 の範囲である、  
破碎流体。

[第2の局面]

前記コポリマーに対する前記金属の前記重量比が、0 . 0 2 ~ 0 . 0 6 の範囲である、  
第1の局面に記載の破碎流体。

10

[第3の局面]

前記コポリマーが、1 m o l % ~ 5 5 m o l % の前記2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含む、

第1の局面又は第2の局面に記載の破碎流体。

[第4の局面]

前記コポリマーが、1 m o l % ~ 4 0 m o l % の前記2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含む、

第3の局面に記載の破碎流体。

20

[第5の局面]

前記コポリマーが、1 m o l % ~ 2 5 m o l % の前記2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含む、

第4の局面に記載の破碎流体。

[第6の局面]

前記コポリマーが、ターポリマーである、

先の局面のいずれかに記載の破碎流体。

[第7の局面]

ゲル安定剤、粘土安定剤、粘性破壊剤、プロパント、及びp H調節剤のうちの少なくとも1種を含む、

先の局面のいずれかに記載の破碎流体。

30

[第8の局面]

前記p H調節剤を含み、前記破碎流体のp Hが、2 ~ 7 又は3 ~ 6 . 5 の範囲である、

第7の局面に記載の破碎流体。

[第9の局面]

5 0 m g / L と 5 0 , 0 0 0 m g / L の間の総溶解固形分を含む、

先の局面のいずれかに記載の破碎流体。

[第10の局面]

前記破碎流体中の前記金属の濃度が、0 . 0 0 1 w t % ~ 0 . 0 2 4 w t % の範囲である、

先の局面のいずれかに記載の破碎流体。

40

[第11の局面]

前記破碎流体が、前記破碎流体3 7 8 5 . 4 リットル(1 0 0 0 ガロン)当たり9 . 0 7 ~ 2 2 . 7 k g (2 0 ~ 5 0 ポンド)の前記コポリマーを含む、

先の局面のいずれかに記載の破碎流体。

[第12の局面]

架橋後、ゲルが1 4 8 . 9 ~ 2 0 4 . 4 (3 0 0 ° F ~ 4 0 0 ° F )の範囲の温度で4 0 s ^ - 1 のせん断速度に曝されたとき、前記破碎流体が、少なくとも0 . 5 0 0 P a · s (5 0 0 c P )の粘度を少なくとも8 0 分間有する、

先の局面のいずれかに記載の破碎流体。

[第13の局面]

地下層を処理する方法であつて：

50

破碎流体を地下層へ導入するステップであって、

2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位と、アクリルアミドモノマー単位と、アクリル酸モノマー単位又はその塩とを含むコポリマーを含む水性コポリマー組成物と；

金属を含む架橋剤であって、前記コポリマーに対する前記金属の重量比が0.01～0.08の範囲である、金属を含む架橋剤と；を含む破碎流体を地下層へ導入するステップ；及び

前記地下層において前記破碎流体を架橋させ、架橋された破碎流体を生成するステップ；を備える、

地下層を処理する方法。

10

[第14の局面]

前記破碎流体中の前記金属の濃度が0.001wt%～0.024wt%の範囲である

第13の局面に記載の方法。

[第15の局面]

前記破碎流体が、前記コポリマーに対して9.07～22.7kg(20～50ポンド)の前記架橋剤を含む、

第13の局面又は第14の局面に記載の方法。

[第16の局面]

前記架橋剤が、ジルコニウムを含み、

20

前記破碎流体が、前記破碎流体3785.4リットル(1000ガロン)当たり11.3kg(25ポンド)の前記コポリマーを含み、

前記コポリマーに対する前記ジルコニウムの重量比が、約0.02～0.04の範囲であり、

前記コポリマーが、15wt%の前記2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含み、

前記架橋された破碎流体が、148.9(300°F)の温度で40s⁻¹のせん断速度に曝されたとき、前記架橋された破碎流体が、少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を最大180分間維持する、

第15の局面に記載の方法。

30

[第17の局面]

前記架橋された破碎流体が、粘性破壊剤を含み、

前記架橋された破碎流体が、少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を最大160分間維持し、

前記架橋された破碎流体が、148.9(300°F)の温度で40s⁻¹のせん断速度に曝されたとき、360分後に0.010Pa·s(10cP)未満の粘度を有する

第16の局面に記載の方法。

[第18の局面]

前記架橋剤が、ジルコニウムを含み、

40

前記破碎流体が、前記破碎流体3785.4リットル(1000ガロン)当たり9.07kg(20ポンド)の前記コポリマーを含み、

前記コポリマーに対する前記ジルコニウムの重量比が、約0.02～0.04の範囲であり、

前記架橋された破碎流体が、148.9(300°F)の温度で40s⁻¹のせん断速度に曝されたとき、前記架橋された破碎流体が少なくとも0.500Pa·s(500cP)の粘度を最大180分間維持する、

第16の局面に記載の方法。

[第19の局面]

前記架橋剤が、ジルコニウムを含み、

50

前記破碎流体が、前記破碎流体 3785.4 リットル (1000 ガロン) 当たり 13.6 kg (30 ポンド) の前記コポリマーを含み、

前記コポリマーに対する前記ジルコニウムの重量比が、約 0.02 ~ 0.04 の範囲であり、

前記架橋された破碎流体が、204.4 (400 °F) の温度で  $40 \text{ s}^{-1}$  のせん断速度に曝されたとき、前記架橋された破碎流体が、少なくとも 0.500 Pa · s (500 cP) の粘度を最大 80 分間維持する、

第 16 の局面に記載の方法。

[ 第 20 の局面 ]

破碎流体であって：

2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位と、アクリルアミドモノマー単位と、アクリル酸モノマー単位又はその塩とを含むコポリマーを含む水性コポリマー組成物であって、前記コポリマーが、1 mol % ~ 55 mol % の前記 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸モノマー単位を含む、水性コポリマー組成物と；金属を含む架橋剤と；の混合物を含み、

前記コポリマーに対する前記金属の重量比が、0.01 ~ 0.08 の範囲であり、

前記架橋剤は、温度 148.9 (300 °F)、pH 7 未満で少なくとも 0.500 Pa · s (500 cP) の粘度を有する架橋された流体を生成するのに十分な量で存在する、

破碎流体。

[ 第 21 の局面 ]

前記架橋剤が、水混和性非水性流体を含む、

第 20 の局面に記載の破碎流体。

10

20

【図 1】

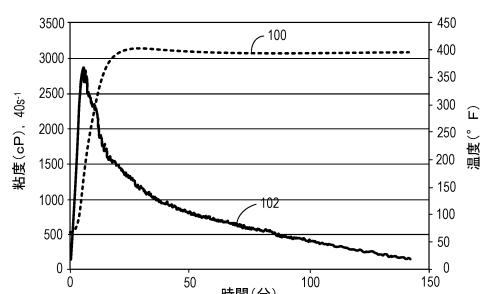


図1

【図 3】

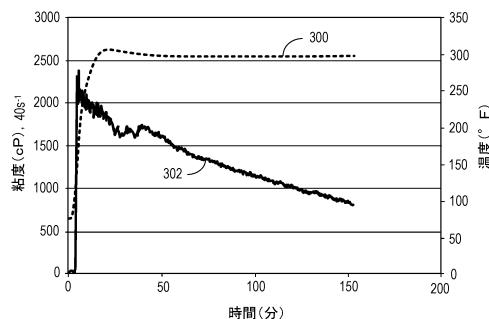


図3

【図 2】

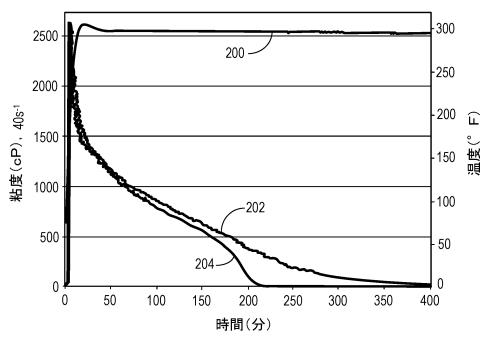


図2

---

フロントページの続き

(72)発明者 リエン , フォン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77084 , ヒューストン , パーク ロウ 16300 アラムコ  
サービスーズ カンパニー

(72)発明者 レディ , ビー ラガヴァ  
アメリカ合衆国 テキサス州 77084 , ヒューストン , パーク ロウ 16300 アラムコ  
サービスーズ カンパニー

(72)発明者 リ , ライミン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77084 , ヒューストン , パーク ロウ 16300 アラムコ  
サービスーズ カンパニー

(72)発明者 アル ムンタシュリ , ジーガン エイ .  
アメリカ合衆国 テキサス州 77084 , ヒューストン , パーク ロウ 16300 アラムコ  
サービスーズ カンパニー

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 米国特許出願公開第2004/0211568 (U.S., A1)  
Drilling Fluid and Completion Fluid , Vol.30, No.3, pp.79-81, 97-98 (2013).  
SPE Drilling and Completion , Vol.25, No.4 , pp.555-563 (2010).  
Petrochemical Technology , Vol.44, No.1 , pp.83-88 (2015).  
Oilfield Chemistry , Vol.30, No.4 , pp.509-512 (2013).  
Drilling Fluid and Completion Fluid , Vol.27, No.4 , pp.71-73 (2010).

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 09 K 8 / 00 - 8 / 94  
E 21 B 1 / 00 - 49 / 10  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )