

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7588903号  
(P7588903)

(45)発行日 令和6年11月25日(2024.11.25)

(24)登録日 令和6年11月15日(2024.11.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K	8/68 (2006.01)	C 0 9 K	8/68
C 0 8 K	5/55 (2006.01)	C 0 8 K	5/55
C 0 8 L	5/00 (2006.01)	C 0 8 L	5/00
C 0 9 K	3/00 (2006.01)	C 0 9 K	3/00
C 0 9 K	8/08 (2006.01)	C 0 9 K	8/08

D

請求項の数 5 (全11頁)

(21)出願番号 特願2023-515242(P2023-515242)  
 (86)(22)出願日 令和4年7月28日(2022.7.28)  
 (65)公表番号 特表2023-553777(P2023-553777 A)  
 (43)公表日 令和5年12月26日(2023.12.26)  
 (86)国際出願番号 PCT/CN2022/108442  
 (87)国際公開番号 WO2023/071333  
 (87)国際公開日 令和5年5月4日(2023.5.4)  
 審査請求日 令和5年3月3日(2023.3.3)  
 (31)優先権主張番号 202111273894.8  
 (32)優先日 令和3年10月29日(2021.10.29)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関 中国(CN)

(73)特許権者 523079565  
 チャイナ ユニバーシティー オブ ペトロリウム, イースト チャイナ CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, EAST CHINA  
 中華人民共和国 266580 シャンドン チンダオシー フウアンダオ ディストリクト チャンジアン ウエストロード 66 ワンナー  
 Wangna 66 Changjiang West Road, Huangdao District, Qingdao City, Shandong 266580 China

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 pH依存を低減できるグアーガムフラクチャリング流体ゲル、グアーガムフラクチャリング流体システム、及びその調製方法と応用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量百分率で0.01~0.2%のナノ材料、0.1~0.5%のグアーガム、0.1~0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤及び残りの水を含み、完成したゲルのpH範囲は7~14であり、

前記有機ホウ素チタン架橋剤は、ホウ素化合物をプロパノール、グリセロール、イソプロパノールのうちの一種又は数種とアルコールアミンとのエチレングリコール溶液に溶解して混合溶液を形成し、さらにチタネート化合物を加えて反応して調製され、

前記チタネート化合物と前記混合溶液との質量比は1:10~30であり、

前記ナノ材料は、ナノシリカ、ナノ二酸化チタン、ナノセルロース、又は酸化グラフェンから選択され、前記ナノ材料の表面にはヒドロキシル基が含まれ、

前記グアーガムは、カルボキシメチルグアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、カルボキシメチルヒドロキシプロピルグアーガムの一種又は数種であるフラクチャリング流体ゲルの調製方法であって、

プロパノール、グリセロール、イソプロパノールのうちの一種又は数種とアルコールアミンをエチレングリコールに溶解した後に均一に混合し、ホウ素化合物を添加した後に40~80の温度で、ホウ素化合物が完全に溶解するまで攪拌し続け、混合溶液を得るステップIと

前記混合溶液にチタネート化合物を加え、反応温度を50~90まで昇温して反応させ、安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得るステップIIと、を含む有機ホウ素チタ

ン架橋剤の調製(1)と、

グアーガム溶液を調製し、且つそれを完全に膨潤させ、ナノ材料を添加して均一に混合し、ナノ材料を完全にグアーガム溶液に分散させ、即ち膨潤されたグアーガム基礎液を取得する(2)と

グアーガム基礎液は有機ホウ素チタン架橋剤と均一に混合し、完成したゲルのpH範囲の条件下で架橋し、フラクチャリング流体ゲルを得る(3)との工程を含むこと、  
を特徴とするフラクチャリング流体ゲルの調製方法。

【請求項2】

質量百分率で0.05～0.15%のナノ材料、0.1～0.3%のグアーガム、0.2～0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤及び残りの水を含み、完成したゲルのpH範囲は7～11であること、

を特徴とする請求項1に記載のフラクチャリング流体ゲルの調製方法。

【請求項3】

プロパノール、グリセロール、イソプロパノールのうちの一種又は数種、アルコールアミン、ホウ素化合物の質量比は1：1.5～5：1～5であること、

を特徴とする請求項1又は2に記載のフラクチャリング流体ゲルの調製方法。

【請求項4】

前記アルコールアミンはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンであり、前記チタネート化合物はテトライソプロピルチタネート又はブチルチタネートであること、

を特徴とする請求項1又は2に記載のフラクチャリング流体ゲルの調製方法。

【請求項5】

工程(1)Iにおいて、前記温度は55～70であるaと、

工程(1)IIにおいて、前記反応温度は60～75であるcと、

工程(1)IIにおいて、反応を行う時間は1～6時間であるdと、

工程(2)において、前記pH範囲に調整する溶媒は質量分率が5～10%の水酸化ナトリウム溶液であるeと、

工程(2)において、pH値を8～9.5に調整するfと、

工程(2)において、前記ナノ材料は固体粉末又は溶媒に分散した懸濁液であり、前記溶媒はC1-3低炭素アルコール又はケトンであるgとの、うちの一種又は数種の前記工程を含むこと、

を特徴とする請求項1に記載のフラクチャリング流体ゲルの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、pH依存を低減できるグアーガムフラクチャリング流体ゲル、グアーガムフラクチャリング流体システム、及びその調製方法と応用に関し、油ガス田開発における油田化学助剤技術分野に属する。

【背景技術】

【0002】

低浸透率貯留層の開発は我が国の油ガス田開発に直面する難題であり、フラクチャリング技術は貯留層の浸透率を効果的に向上させ、油ガス浸透流チャンネルを増加させ、それにより採取率を向上させる。ハイドロリックフラクチャリング流体の最も基本的な成分は増粘剤、架橋剤及びゲル破壊剤を含み、異なる貯留層の破碎要求に応じていくつかのターゲット添加剤を添加する必要がある。例えば温度安定剤、殺菌剤等である。グアーガム及びその誘導体は良好な水溶性を有し、コストが比較的低いために広く使用されるが、フラクチャリング施工に必要な粘度を達成するために、架橋剤を併用して一緒に使用する必要がある。現在一般的に使用される架橋剤はホウ素及び遷移金属架橋剤を含み、遷移金属架橋剤はグアーガムフラクチャリング流体のレオロジー特性を大幅に向上させることができるが、貯留層へのダメージが比較的高い。ホウ素架橋剤とグアーガムを配合して使用すると

10

20

30

40

50

貯留層へのダメージが比較的小さく、したがって応用が比較的多いが、使用時に pH 環境への要求が比較的高いという欠点も存在する。

#### 【0003】

ナノ粒子は近年油田開発分野に広く応用され、特に表面改質されたナノ機能化合物は良好な応用の将来性を有する。例えば、中国特許文書 CN 1 1 1 1 3 9 0 5 3 A はナノシリカ有機ホウ素架橋剤及びその調製方法を提供する。上記ナノシリカ有機ホウ素架橋剤は表面に有機ホウ酸基が修飾されたナノシリカである。上記有機ホウ酸基と上記ナノシリカはアミノ基を介して共有結合の方式で結合する。上記ナノシリカの表面に修飾された基は 2 - アミノベンゼンボロン酸基、3 - アミノベンゼンボロン酸基、4 - アミノベンゼンボロン酸基のうち少なくとも一種である。また例えば、中国特許文書 CN 1 0 9 9 7 1 4 5 1 A はフラクチャリング流体用の酸化グラフェンナノ架橋剤及びその調製方法を提供し、ナノ粒子をグラフトすることにより、有機ホウ素架橋剤の性能を大幅に向上させる。

10

#### 【0004】

以上のような表面グラフトの方式により合成された架橋剤は一般的な有機ホウ素架橋剤と比べて性能を大幅に向上させるものの、合成方法が複雑で、合成時のモノマーは人体に傷害を与える可能性があり、フラクチャリング施工の大量使用に不利である。

#### 【発明の概要】

#### 【0005】

従来技術の不足に対し、本発明はフラクチャリング流体ゲル及びグアーガムフラクチャリング流体システムを提供する。

20

#### 【0006】

本発明はさらにフラクチャリング流体ゲル及びグアーガムフラクチャリング流体システムの調製方法と応用を提供する。

#### 【0007】

本発明は、合成された有機ホウ素チタン架橋剤と表面にヒドロキシル基を含有するナノ粒子とが一定の条件下でドーピングを行い、グアーガムフラクチャリング流体を架橋する時に比較的高い効果を有する。ナノ架橋フラクチャリング流体の合成過程を簡略化し、グアーガム及び架橋剤の使用量を低減させ、pH への依存を低減させる。

#### 【0008】

用語の説明：

30

本発明におけるグアーガムはグアーガム原料粉末及びグアーガム誘導体を含む。簡略化のため、ここではグアーガムと総称する。

本発明でいう割合は、いずれも質量比である。

#### 【0009】

本発明の技術的解決手段は以下のとおりである：

フラクチャリング流体ゲルであって、質量百分率で 0.01 ~ 0.2% のナノ材料、0.1 ~ 0.5% のグアーガム、0.1 ~ 0.5% の有機ホウ素チタン架橋剤及び残りの水を含む。完成したゲルの pH 範囲は 7 ~ 14 である。

#### 【0010】

上記有機ホウ素チタン架橋剤は、ホウ素化合物を 1 - 3 ヒドロキシ C 3 アルコールとアルコールアミンとのエチレングリコール溶液に溶解して混合溶液を形成し、さらにチタネート化合物を加えて反応して調製される。

40

#### 【0011】

本発明はフラクチャリング流体ゲルによって pH への依存を低減し、それにより高 pH 値が貯蔵層への傷害程度を軽減する。好ましくは、完成したゲルの pH は、7 ~ 11 の範囲であり、より好ましくは、完成したゲル pH は、8 ~ 9.5 の範囲である。

#### 【0012】

本発明に好ましいのは、フラクチャリング流体ゲルであって、質量百分率で 0.05 ~ 0.15% のナノ材料、0.1 ~ 0.3% のグアーガム、0.2 ~ 0.5% の有機ホウ素チタン架橋剤及び残りの水を含む。完成したゲルの pH 範囲は 7 ~ 11 である。

50

## 【 0 0 1 3 】

さらに好ましくは、フラクチャリング流体ゲルであって、質量百分率で 0 . 0 6 ~ 0 . 1 2 % のナノ材料、0 . 1 5 ~ 0 . 3 % のグアーガム、0 . 1 2 ~ 0 . 5 % の有機ホウ素チタン架橋剤及び残りの水を含む。完成したゲルの pH 範囲は 8 ~ 9 . 5 である。

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、上記ナノ材料は、ナノセルロース、ナノシリカ、ナノ酸化チタン又は酸化グラフェンから選択されることが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

上記原料はいずれも市販される。上記ナノセルロースは直径が 3 0 ~ 1 0 0 nm、長さが 2 0 0 ~ 5 0 0 nm の棒状粒子である。上記ナノシリカは、1 0 ~ 5 0 nm の粒径を有する粒子である。上記ナノ酸化チタンは、粒径 1 0 ~ 5 0 nm の粒子である。上記酸化グラフェンは単層又は多層のシート状構造であり、ナノシートの長さがミクロンスケールであり、シートの厚さがナノメートルスケールである。

## 【 0 0 1 6 】

さらに好ましくは、上記ナノ材料の表面は活性ヒドロキシル基を含む。市場で購入してもよく、従来技術を利用して表面改質を行って作製することもできる。

## 【 0 0 1 7 】

上記グアーガムはグアーガム原料粉末、カルボキシメチルグアーガム、ヒドロキシプロピルグアーガム、カルボキシメチルヒドロキシプロピルグアーガムの一種又は数種から選択される。

## 【 0 0 1 8 】

上記 1 - 3 ヒドロキシ C 3 アルコール、アルコールアミン、ホウ素化合物の質量比は 1 : 1 . 5 ~ 5 : 1 ~ 5 である。さらに好ましくは、上記 1 - 3 ヒドロキシ C 3 アルコール、アルコールアミン、ホウ素化合物の質量比は 1 : 2 ~ 4 : 2 ~ 3 である。

## 【 0 0 1 9 】

上記エチレングリコールの使用量は溶解量であればよい。ホウ素化合物とエチレングリコールとの質量比は 1 ~ 5 : 3 0 ~ 7 0 であることが好ましく、2 ~ 3 : 4 0 ~ 6 0 であることがより好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

上記アルコールアミンはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンである。

## 【 0 0 2 1 】

上記 1 - 3 ヒドロキシ C 3 アルコールはプロパノール、グリセロール、イソプロパノールのうち的一种又は数種から選択される。

## 【 0 0 2 2 】

上記ホウ素化合物はホウ酸、ホウ砂、ポリエチレングリコールホウ酸エステル (polyethylene glycol borate) 又はソルビトールホウ素 (sorbitol boron) である。

## 【 0 0 2 3 】

上記チタネート化合物 (titanate compound) はテトライソプロピルチタネート (tetraisopropyl titanate) 又はブチルチタネート (butyl titanate) である。上記チタネート化合物と混合溶液との質量比は 1 : 1 0 ~ 3 0 である。

## 【 0 0 2 4 】

フラクチャリング流体ゲルは、上記ナノ材料をグアーガム水溶液に分散して上記有機ホウ素チタン架橋剤と架橋して調製される。より詳細な調製方法は以下の通りである。

## 【 0 0 2 5 】

本発明によれば、上記フラクチャリング流体ゲルの調製方法は、以下の工程を含む：

## ( 1 ) 有機ホウ素チタン架橋剤の調製

I . 1 - 3 ヒドロキシ C 3 アルコールとアルコールアミンをエチレングリコールに溶解した後に均一に混合し、ホウ素化合物を割合で添加した後に 4 0 ~ 8 0 の温度で、ホウ素が完全に溶解するまで攪拌し続け、混合溶液を得る。

10

20

30

40

50

II. 割合で上記混合溶液にチタネート化合物を加え、50～90 まで昇温して反応させ、安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

(2) 割合に応じて、グアーガム溶液を調製し且つそれを完全に膨潤させ、ナノ材料を添加して均一に混合し、ナノ材料を完全にグアーガム溶液に分散させ、即ち膨潤されたグアーガム基礎液を取得する。

(3) グアーガム基礎液は有機ホウ素チタン架橋剤と均一に混合し、完成したゲルのpH値の条件下で架橋し、フラクチャリング流体ゲルを得る。

#### 【0026】

本発明の調製方法に基づき、好ましくは、上記反応条件は以下の一種又は数種を含む：

- a. 工程(1)Iにおいて、上記温度は55～70 である。
- b. 工程(1)IIにおいて、上記チタネート化合物と混合溶液との質量比は1：10～30である。
- c. 工程(1)IIにおいて、上記反応温度は60～75 である。
- d. 工程(1)IIにおいて、上記反応時間は1～6時間である。さらに好ましくは2～4時間である。
- e. 工程(2)において、上記pH値を調整する溶媒は質量分率が5～10%の水酸化ナトリウム溶液である。
- f. 工程(2)において、pH値を8～9.5に調整する。
- g. 工程(2)において、上記ナノ材料は固体粉末又は溶媒に分散した懸濁液である。上記溶媒はC1-3低炭素アルコール又はケトンである。

#### 【0027】

合成時の温度、ホウ素化合物及びチタネート化合物の添加量の違いは有機ホウ素チタン架橋剤の安定性に影響する。本発明の好ましい特定の合成温度及び使用量の割合により、本発明の方法で安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得ることができ、長時間放置しても沈殿は発生しない。有機ホウ素チタン架橋剤は常に淡黄色の透明液体のままである。

#### 【0028】

本発明のフラクチャリング流体ゲルの応用は、グアーガムフラクチャリング流体システムに用いられる。

#### 【0029】

本発明はさらにグアーガムフラクチャリング流体システムを提供し、本発明の上記フラクチャリング流体ゲル、ゲル破壊剤及び排出補助剤を含む。

上記ゲル破壊剤は過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムである。

上記排出補助剤はフルオロカーボン系界面活性剤である。

上記グアーガムフラクチャリング流体システムはまた、当技術分野における他の従来の助剤を含んでもよい。

#### 【0030】

本発明のグアーガムフラクチャリング流体システムの応用は、フラクチャリング施工において地層にクラックを発生させ且つプロパントを携帯して地層に入り、地層の導流能力を増加させる作用に達する。

#### 【発明の効果】

#### 【0031】

1. 本発明のフラクチャリング流体ゲルにナノ材料が添加され、グアーガム自体の増粘作用を促進することができる。有機ホウ素チタン架橋剤とナノ粒子が結合した後に形成されたナノ架橋剤はより多くの架橋部位及びより大きな架橋剤サイズを有し、架橋性能を向上させる。また、ナノ粒子とグアーガムとの間に水素結合を形成し、化学結合によってネットワーク構造の安定性を向上させる。有機ホウ素チタン架橋剤とグアーガムの使用量を減少し、さらにコストを低減し、貯留層への傷害を低減する効果に達する。

2. 本発明のフラクチャリング流体ゲルにおいて、使用される有機ホウ素チタン架橋剤は、1-3ヒドロキシC3アルコール及びエタノールアミンを有機ホウ素チタン架橋剤に合成する時の錯化剤とし、ヒドロキシル基を提供し且つ後続に添加されるホウ素及びチタ

10

20

30

40

50

ン化合物とエステル化反応を発生する。方法が簡単で、操作しやすく、使用する原料はいずれも通常市販品である。本発明の有機ホウ素チタン架橋剤とグアーガム溶液との架橋効果は単一の有機ホウ素又は有機チタンとグアーガムとの架橋効果より優れ、且つナノ粒子が存在する場合、形成されたナノ架橋フラクチャリング流体の性能はさらに大きく向上する。現在生産現場で使用されるグアーガムの使用量は一般的に、0.6 ~ 0.8 wt. % であり、本発明のフラクチャリング流体ゲルは施工粘度の要求を満たすと同時にグアーガムの使用量は、0.1 ~ 0.2 wt. % まで低減することができ、耐温度性能は、130 以上である。グアーガムの使用量が0.3 wt. % 程度である場合に形成されたフラクチャリング流体ゲルの耐温度性能は、150 以上に達する。グアーガムの使用量が0.4 ~ 0.5 wt. % である場合に形成されたフラクチャリング流体ゲルの耐温度性能は、170 に達することができる。

10

3. 本発明により調製されたナノ粒子を含有するグアーガムフラクチャリング流体システムは、ナノ粒子がその中に部位の支持と接続の役割を果たし、フラクチャリング流体ゲルのネットワーク構造をより安定させる。耐温・耐剪断性能及び濾過損失性能 (filtration quality) はいずれも従来技術より優れ、100 ~ 170 の油ガス田のフラクチャリングを満たすことができる。異なるナノ材料の形状及び大きさの違いにより、形成されたフラクチャリング流体ゲルの性能にも違いがあり、異なる生産条件のニーズを満たすことができる。

4. 本発明はフラクチャリング流体ゲルによって pH への依存を低減し、完成したゲル pH 値範囲は pH 値 8 ~ 9.5 まで低減することができ、それにより高 pH 値 (> 10) が貯蔵層への傷害程度を軽減する。有機ホウ素チタン架橋剤は加水分解してチタンの多核ヒドロキシブリッジ錯体イオン (polynuclear hydroxyl bridge complex ions) を生成し、グアーガムのシス - o - ヒドロキシル基 (cis-o-hydroxyl groups) と結合して形成されたネットワーク構造が安定する。中性及び弱アルカリ性条件下で、pH 値の増加に伴い、有機ホウ素チタン架橋剤における  $Ti^{4+}$  の解離速度が速くなり、この時の架橋効果が高い。pH が 11 より高い場合、 $Ti^{4+}$  の解離速度が速すぎ、形成されたゲルの脱水を引き起こす。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

図1における a、b、c の三本の曲線はそれぞれ実施例 1 ~ 3 におけるフラクチャリング流体ゲルが  $170 s^{-1}$ 、 $130$  で 60 分間剪断した粘度 - 温度曲線に対応する。横軸は時間 (分)、左縦軸は粘度 (mPa · s)、右縦軸は温度 ( ) である。

30

図2は実施例4におけるフラクチャリング流体ゲルが  $170 s^{-1}$ 、 $170$  で 60 分間剪断した粘度 - 温度曲線である。横軸は時間 (分)、左縦軸は粘度 (mPa · s)、右縦軸は温度 ( ) である。

図3における a、b の二本の曲線はそれぞれ比較例 1 及び比較例 2 におけるフラクチャリング流体ゲルが  $170 s^{-1}$ 、 $130$  で 60 分間剪断した粘度 - 温度曲線に対応する。横軸は時間 (分)、左縦軸は温度 ( )、右縦軸は粘度 (mPa · s) である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

40

以下具体的な実施例を結合して本発明をさらに説明するが、本発明の実施例は例示的な説明に過ぎず、当該実施形態はいずれの場合であっても本願を限定するものではなく、実施例に記載の原料はいずれも一般的な市販製品である。

実施例で使用したナノ材料表面は全て活性ヒドロキシル基に富む。上記ナノ材料の表面に含まれる活性ヒドロキシル基はその調製過程で生成され、活性ヒドロキシル基を含む使用されるナノ粒子は購入により得られる。

実施例中における「%」は質量百分率であり、特に説明しない限り、実施例中の割合はいずれも質量比である。

【0034】

実施例 1

50

グアーガムフラクチャリング流体ゲルシステムの調製方法であって、工程は以下のとおりである：

(1) イソプロパノール、トリエタノールアミンを1：2の質量比でエチレングリコールに溶解した後に均一に混合し、エチレングリコールとホウ酸との質量比は20：1である。1：2（イソプロパノール：ホウ酸）の質量比でホウ酸を加え、温度を65℃に調整し、ホウ酸が完全に溶解するまで攪拌を続け、混合溶液を形成した。質量比1：20（テトライソプロピルチタネート：混合溶液）の割合に応じて、テトライソプロピルチタネートを上記混合溶液に添加し、温度を75℃に上昇させ、3時間反応し続けた後に安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

(2) 0.3%濃度のヒドロキシプロピルグアーガム溶液を調製し、それを完全に膨潤させ、0.1%の平均粒径が20nmの活性ヒドロキシル基を含有するナノシリカ（上海乃欧ナノテク有限公司、99.9%）を添加し且つ均一に混合し、ナノ粒子を完全にグアーガム溶液に分散させる。10%の水酸化ナトリウム溶液を利用して溶液のpH値を9に調整し、0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤を加え、且つガラス棒で引っ掛けられる状態まで攪拌し、フラクチャリング流体ゲルを得る。この条件下で形成されたゲルは良好な耐温・耐剪断性能を有する。粘度-温度曲線は図1(a)に示すように、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130^\circ\text{C}$ で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度は、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0035】

#### 実施例2

グアーガムフラクチャリング流体ゲルシステムの調製方法であって、工程は以下のとおりである：

プロパノール、トリエタノールアミンを1：2の質量比でエチレングリコールに溶解した後に均一に混合し、エチレングリコールとホウ砂との質量比は15：1である。1：2（プロパノール：ホウ砂）の質量比でホウ砂を加え、温度を65℃に調整し、ホウ砂が完全に溶解するまで攪拌を続け、混合溶液を形成した。質量比1：30（ブチルチタネート：混合溶液）の割合に応じて、ブチルチタネートを上記混合溶液に添加し、温度を75℃に上昇させ、3時間反応し続けた後に安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

0.25%濃度のヒドロキシプロピルグアーガム溶液を調製し、それを完全に膨潤させ、0.12%の平均粒径が25nmの活性ヒドロキシル基を含有するナノ二酸化チタン（アラディン試薬（上海）有限公司、アナターゼ、親水親油型、99.8%）を添加し且つ均一に混合し、ナノ粒子を完全にグアーガム溶液に分散させる。10%の水酸化ナトリウム溶液を利用して溶液のpH値を9に調整し、0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤を加え、且つガラス棒で引っ掛けられる状態まで攪拌し、フラクチャリング流体ゲルを得る。この条件下で形成されたゲルは良好な耐温・耐剪断性能を有する。粘度-温度曲線は図1(b)に示すように、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130^\circ\text{C}$ で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度は、 $90\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0036】

#### 実施例3

グアーガムフラクチャリング流体ゲルシステムの調製方法であって、工程は以下のとおりである：

グリセロール、トリエタノールアミンを1：3の質量比でエチレングリコールに溶解した後に均一に混合し、エチレングリコールとホウ酸との質量比は18：1である。1：2（グリセロール：ホウ酸）の質量比でホウ酸を加え、温度を65℃に調整し、ホウ酸が完全に溶解するまで攪拌を続け、混合溶液を形成した。質量比1：30（テトライソプロピルチタネート：混合溶液）の割合に応じて、テトライソプロピルチタネートを上記混合溶液に添加し、温度を75℃に上昇させ、3時間反応し続けた後に安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

0.15%濃度のヒドロキシプロピルグアーガム溶液を調製し、それを完全に膨潤させ、0.08%の直径50nm、長さ400nmのナノセルローズ（江蘇北方世紀セルローズ材料有限公司）を添加し且つ均一に混合し、ナノ粒子を完全にグアーガム溶液に分散さ

10

20

30

40

50

せる。10%の水酸化ナトリウム溶液を利用して溶液のpH値を9に調整し、0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤を加え、且つガラス棒で引っ掛けられる状態まで攪拌し、フラクチャリング流体ゲルを得る。この条件下で形成されたゲルは良好な耐温・耐剪断性能を有する。粘度-温度曲線は図1(c)に示すように、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130$  で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度は、 $88\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0037】

#### 実施例4

グアーガムフラクチャリング流体ゲルシステムの調製方法であって、工程は以下のとおりである：

グリセロール、トリエタノールアミンを1：4の質量比でエチレングリコールに溶解した後に均一に混合し、エチレングリコールとホウ酸との質量比は20：1である。1：2（グリセロール：ホウ酸）の質量比でホウ酸を加え、温度を65 に調整し、ホウ酸が完全に溶解するまで攪拌を続け、混合溶液を形成した。質量比1：30（テトライソプロピルチタネート：混合溶液）の割合に応じて、テトライソプロピルチタネートを上記混合溶液に添加し、温度を75 に上昇させ、3時間反応し続けた後に安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

10

0.5%濃度のヒドロキシプロピルグアーガム溶液を調製し、それを完全に膨潤させ、0.06%の活性ヒドロキシル基を含有する酸化グラフェン（深セン市図靈進化テクノロジーズ有限公司）を添加し且つ均一に混合し、ナノ粒子を完全にグアーガム溶液に分散させる。10%の水酸化ナトリウム溶液を利用して溶液のpH値を9に調整し、0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤を加え、且つガラス棒で引っ掛けられる状態まで攪拌し、フラクチャリング流体ゲルを得る。この条件下で形成されたゲルは良好な耐温・耐剪断性能を有する。粘度-温度曲線は図2に示すように、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $170$  で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度は、 $130\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

20

【0038】

#### 実施例5

工程(2)において溶液のpHを8に調整したこと以外は実施例1に記載のとおりである。得られたゲルの残留粘度は、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130$  での60分間の剪断後に $92\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0039】

30

#### 実施例6

工程(2)において溶液のpHを9.5に調整したこと以外は実施例1に記載のとおりである。得られたゲルの残留粘度は、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130$  での60分間の剪断後に $95\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0040】

#### 実施例7

工程(2)において、0.12%の有機ホウ素チタン架橋剤を添加したこと以外は実施例1に記載のとおりである。得られたゲルの残留粘度は、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130$  での60分間の剪断後に $85\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0041】

40

#### 実施例8

工程(2)において溶液のpHを11に調整したこと以外は実施例4に記載のとおりである。得られたゲルの残留粘度は、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $170$  での60分間の剪断後に $110\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高い。

【0042】

#### 実施例9

得られたゲルの残留粘度は、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $150$  での60分間の剪断後に $90\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より高いこと以外は実施例1に記載のとおりである。

【0043】

比較例1：ナノ粒子を添加しない。

50

グリセロール、トリエタノールアミンを1：4の質量比でエチレングリコールに溶解した後、均一に混合し、エチレングリコールとホウ酸との質量比は20：1である。1：2（グリセロール：ホウ酸）の質量比でホウ酸を加え、温度を65℃に調整し、ホウ酸が完全に溶解するまで攪拌を続け、混合溶液を形成した。質量比1：30（テトライソプロピルチタネート：混合溶液）の割合に応じて、テトライソプロピルチタネートを上記混合溶液に添加し、温度を75℃に上昇させ、3時間反応し続けた後に安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

0.25%濃度のヒドロキシプロピルグアーガム溶液を調製し、それを完全に膨潤させ、10%の水酸化ナトリウム溶液を利用して溶液のpH値を9に調整し、0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤を加え、且つガラス棒で引っ掛けられる状態まで攪拌する。この条件下で形成されたゲルはガラス棒に引っ掛けられない。粘度-温度曲線は図3(a)に示すように、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度は、 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より低い。

#### 【0044】

比較例2：使用したナノ粒子は、グラフェン粒子であった。

グリセロール、トリエタノールアミンを1：4の質量比でエチレングリコールに溶解した後、均一に混合し、エチレングリコールとホウ酸との質量比は20：1である。1：2（グリセロール：ホウ酸）の質量比でホウ酸を混合溶液に加え、温度を65℃に調整し、ホウ酸が完全に溶解するまで攪拌を続け、混合溶液を形成した。質量比1：30（テトライソプロピルチタネート：混合溶液）の割合に応じて、テトライソプロピルチタネートを上記混合溶液に添加し、温度を75℃に上昇させ、3時間反応し続けた後に安定した有機ホウ素チタン架橋剤溶液を得る。

0.25%濃度のヒドロキシプロピルグアーガム溶液を調製し、それを完全に膨潤させ、0.06%の活性ヒドロキシ基を含まないグラフェン粒子を基礎液に添加し且つ均一に混合し、ナノ粒子を完全にグアーガム溶液に分散させる。10%の水酸化ナトリウム溶液を利用して溶液のpH値を9に調整し、0.5%の有機ホウ素チタン架橋剤を加え、且つガラス棒で引っ掛けられる状態まで攪拌し、フラクチャリング流体ゲルを得る。この条件下で形成されたゲルは良好な耐温・耐剪断性能を有する。粘度-温度曲線は図3(b)に示すように、 $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度は、 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より低い。

#### 【0045】

比較例3：有機ホウ素架橋剤を使用する。

実施例1に記載のとおり、異なるのは、工程(1)における架橋剤の調製は以下のとおりである：

イソプロパノールとトリエタノールアミンを1：2の割合で、100gのエチレングリコールに溶解した後、均一に混合し、ホウ砂を1：20の割合で混合溶液に添加し、温度を65℃に調整してホウ砂が完全に溶解するまで攪拌し続ける。有機ホウ素架橋剤が得られる。

当該有機ホウ素架橋剤を用い、実施例1の工程(2)の方法で調製されたフラクチャリング流体ゲルは $170\text{ s}^{-1}$ で、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で60分間の剪断後に、ゲルの残留粘度が $42\text{ mPa}\cdot\text{s}$ より低い。

#### 【0046】

比較例4：他の方法を用いて有機ホウ素チタン架橋剤を調製する。

実施例1に記載のとおり、異なるのは、工程(1)における架橋剤の調製方法で以下のとおりである：

エチレングリコール25g、トリエタノールアミン25g、ブチルチタネート10gの順に三口フラスコに入れ、磁気攪拌する。溶液が乳白色から透明になった後、3gの四ホウ酸ナトリウムを加える。HClによりpH=4~5に調整し、温度を80℃までゆっくりと上昇させる。2時間反応し、淡黄色透明で、一定の粘度を有する液体を得る。

当該有機ホウ素チタン架橋剤を用い、実施例1の工程(2)の方法で調製されたフラク

10

20

30

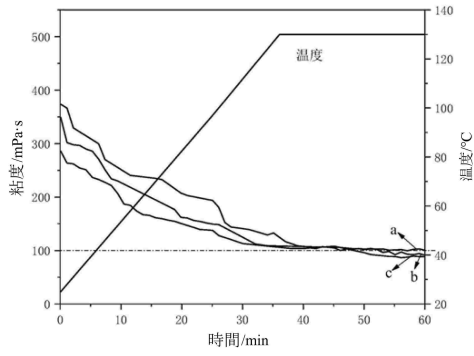
40

50

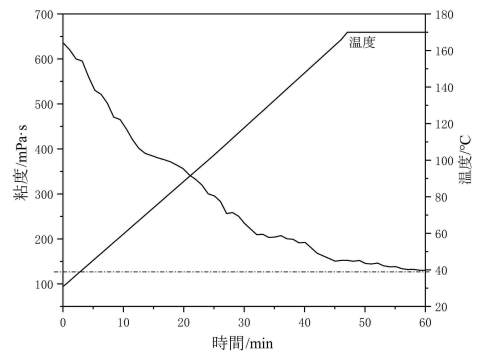
チャリング流体ゲルは  $170 \text{ s}^{-1}$  で、 $130$  で  $60$  分間の剪断後に、ゲルの残留粘度が  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  より低い。

【図面】

【図 1】

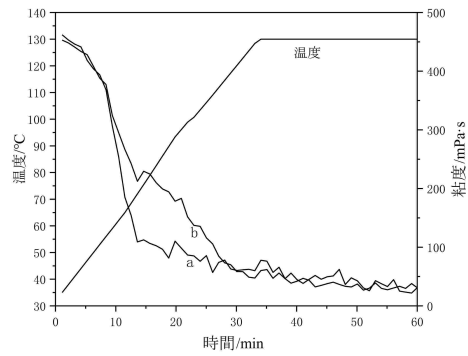


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 110001841  
弁理士法人 A T E N
- (72)発明者 ワン イェンリン  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- (72)発明者 チャン チュアンバオ  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- (72)発明者 リァン レイ  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- (72)発明者 リウ ピン  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- (72)発明者 タン ロンハオ  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- (72)発明者 ゴン ジンチョン  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- (72)発明者 シュ ニン  
中華人民共和国 2 6 6 5 8 0 シャンドン チンダオシー フウァンダオ ディストリクト チャン  
ジァン ウエスト ロード 6 6 ワンナー
- 審査官 齊藤 光子
- (56)参考文献 中国特許出願公開第 1 1 3 0 2 5 3 0 0 ( C N , A )  
中国特許出願公開第 1 0 7 2 5 4 3 0 5 ( C N , A )  
中国特許出願公開第 1 0 7 3 2 5 8 0 5 ( C N , A )  
J. Liu, S. Wang, F. Zhao, A. Lei, H. Yi and J. Guo , Influence of nanomaterial morphology of g  
uar-gum fracturing fluid, physical and mechanical properties , Carbohydrate Polymers , 米  
国 , 2020年 , Volume 234 , 115915
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 K 8 / 0 0 - 8 / 9 4