



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0084308
(43) 공개일자 2012년07월27일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 213/26 (2006.01) C07C 317/16 (2006.01)
C09K 8/38 (2006.01) C09K 8/60 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7012348</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2010년10월07일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년05월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2010/051748</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/046796
국제공개일자 2011년04월21일</p> <p>(30) 우선권주장
12/579,505 2009년10월15일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007</p> <p>(72) 발명자
뽕, 성
미국 19707 델라웨어주 호케신 캐보트 드라이브
549
야케, 알리슨 매리
미국 19350 펜실베이니아주 란덴버그 월넛 런 로드
168
카스퍼, 웨일 린
미국 08085 뉴저지주 올위치 웨스트브룩 드라이브
173</p> <p>(74) 대리인
김영, 양영준, 양영환</p> |
|--|--|

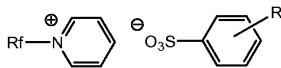
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 플루오르화 양이온성 계면활성제

(57) 요약

수성 매질 또는 용매 매질 중에서 표면 장력을 감소시키기 위한 계면활성제 특성을 갖고, 발포제로서 사용하기 위한 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물을 포함하는 조성물.

[화학식 (I)]



상기 식에서,

Rf는 R¹(CH₂CH₂)_n-이고,

R¹은 적어도 하나의 카테너리(catenary) 산소 원자가 개재된 C₇ 내지 C₂₀ 퍼플루오로알킬 기이며, 각각의 산소는 2개의 탄소 원자에 결합되어 있고,

n은 1 내지 3의 정수이고,

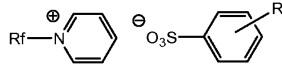
R은 H, C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알콕시이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 화합물:

[화학식 (I)]



[상기 식에서,

Rf는 R¹(CH₂CH₂)_n-이고,

R¹은 적어도 하나의 카테너리(catenary) 산소 원자가 개재된 C₇ 내지 C₂₀ 퍼플루오로알킬 기이며, 각각의 산소는 2개의 탄소 원자에 결합되어 있고,

n은 1 내지 3의 정수이고,

R은 H, C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알콕시임].

청구항 2

제1항에 있어서, 수용액 중의 0.1 중량%의 농도에서 표면 장력이 약 25 mN/m 이하인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 물, 염수 용액, KCl 용액, HCl 용액, 탄화수소, 할로카본, 시추 유체(drill fluid), 시추정 유체(well fluid), 지하 형성물을 위한 액체 처리 스트림 및 지하 형성물을 위한 기체 처리 스트림으로 이루어진 군으로부터 선택된 액체 또는 용매를 추가로 포함하는 화합물.

청구항 4

제3 항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물은 0.001 중량% 내지 50 중량% 범위의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 포말(foam)의 형태인 화합물.

청구항 6

제1항에 정의된 화학식 (I)의 화합물과 매질을 접촉시키는 단계를 포함하는, 수성 매질 또는 용매 매질의 표면 효과를 개질하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 매질은 물, 염수 용액, KCl 용액, HCl 용액, 시추 유체, 시추정 유체, 지하 형성물 및 시추공(well bore) 영역을 위한 액체 처리 또는 기체 처리 스트림, 탄화수소, 할로카본계, 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 바닥 광택제(floor polish), 소방용 제제(fire fighting agent), 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제(repellency agent), 유동 조절제, 막 증발 억제제(film evaporation inhibitor), 습윤제, 침투제(penetrating agent), 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 에칭 용액, 납땀제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 행균 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 및 접합제로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 표면 효과는 표면 장력의 감소, 습윤, 침투, 확산(spreading), 레벨링(leveling), 유동, 유화, 분산, 반발(repelling), 이형(releasing), 윤활, 에칭, 접합, 및 안정화로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물을 탄화수소-함유 지하 형성물과 접촉될 매질에 첨가하는 방법으로서, 매질은 물, 염수 용액, KCl 용액, HCl 용액, 탄화수소, 할로카본, 시추 유체, 시추정 유체, 자극 유체, 및 지하 형성물 및 시추공 영역을 위한 액체 처리 또는 기체 처리 스트림으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 화학식 (I)의 화합물은 약 0.001 중량% 내지 약 50 중량%의 농도로 매질 중에 존재하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수성 매질 또는 용매 매질에서 표면 장력을 감소시키기 위한 계면활성제 또는 발포제로서 사용하기 위한 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플루오르화 양이온성 화합물, 예컨대 포화 퍼플루오로알킬 말단 쇠를 갖는 퍼플루오로알킬 4차 암모늄 유도체는 본 기술 분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,836,958호에 개시된 플루오르화 양이온성 화합물은 탄소 원자수가 18 이하인 이러한 퍼플루오로알킬 말단 쇠 기를 함유한다. 상업적으로 입수가능한 플루오르화 피리디늄 양이온성 계면활성제는 통상적으로 탄소수가 적어도 8 이상인 포화 퍼플루오로알킬 말단 쇠를 함유한다. 당업자는 보다 짧은 퍼플루오로알킬 쇠, 또는 비(non)-플루오르화 원자가 개재된 것은 개별 퍼플루오로알킬 쇠가 평행한 배열을 유지하지 않기 때문에 감소된 성능을 가질 것이라고 예견한다.

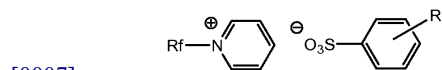
[0003] 따라서, 개재된 플루오르화 쇠를 갖지만, 보다 긴 개입되지 않은 완전히 플루오르화된 퍼플루오르화 쇠를 함유하는 플루오르화 계면활성제와 여전히 동등하거나 이에 비해 훨씬 더 양호한 표면 특성을 제공하는 플루오르화 계면활성제를 제공하는 것이 바람직하다.

[0004] 본 발명에서는 산소가 개재된 플루오르화 말단 쇠를 갖는 플루오르화 피리디늄 양이온성 계면활성제가 다양한 응용에 바람직한 표면 효과를 제공하고, 유전 및 가스전 응용에 특히 유용하다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 화학식 (I)의 화합물을 포함한다.

[0006] [화학식 (I)]



[0008] 상기 식에서,

[0009] Rf는 R¹(CH₂CH₂)_n-이고,

[0010] R¹은 적어도 하나의 카테너리(catenary) 산소 원자가 개재된 C₇ 내지 C₂₀ 퍼플루오로알킬 기이며, 각각의 산소는 2개의 탄소 원자에 결합되어 있고,

[0011] n은 1 내지 3의 정수이고,

[0012] R은 H, C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알콕시이다.

[0013] 본 발명은 매질을 상기에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 수성 매질 또는 용매 매질의 표면 효과를 개선하는 방법을 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 용어 "계면활성제"는 낮은 농도에서조차도 계면 상에 선택적으로 흡착함으로써

써 계면활성제를 함유하는 매질의 표면 장력을 효과적으로 감소시키는, 물질로 지칭되는 표면-활성제를 의미한다. 계면활성제는 순수한 화학 화합물, 또는 유사물질 또는 상이한 화학 화합물의 혼합물일 수 있다.

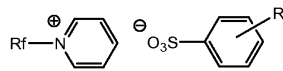
[0015] 본 발명에서 사용되는 바와 같이 용어 "시추 유체(drill fluid)"는 시추 작업 전 또는 시추 작업 동안 탄화수소 또는 가스를 함유하는 지하 구역을 관통하는 시추정(well) 또는 시추공(well bore)에 첨가되는 이러한 액체를 의미한다. 예에는 물, 염수, 용매, 탄화수소, 계면활성제, 오일, 케로센, 파쇄 유체(fracturing fluid), 자극 유체(stimulating fluid), 오일계 시추 이수(oil-based drill mud), 점토 안정화제, 처리 유체, 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다.

[0016] 본 발명에서 사용되는 바와 같이 "시추정 유체(well fluid)"는 탄화수소 또는 가스를 함유하는 지하 구역을 관통하는 시추정 또는 시추공에서 생성되거나 첨가되는 이러한 액체를 의미한다. 예에는 시추 유체, 물, 염수, 용매, 탄화수소, 계면활성제, 오일, 케로센, 파쇄 유체, 자극 유체, 오일계 시추 이수(oil-based drill mud), 점토 안정화제, 처리 유체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0017] 본 발명에서 사용되는 바와 같이 용어 "액체 처리 스트림 또는 기체 처리 스트림"은 탄화수소 또는 가스의 추출 작업 중에 탄화수소 또는 가스를 함유하는 지하 구역을 관통하는 시추정으로 또는 시추공 영역으로 주입되는 액체 조성물 또는 가스 조성물, 또는 이들의 배합물을 의미한다. 예에는 스팀, 시추 유체, 시추정 유체, 자극 유체, 물, 염수, 용매, 탄화수소, 계면활성제, 파쇄화 유체, 오일계 시추 이수, 점토 안정화제, 처리 유체, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0018] 본 발명은 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물을 포함한다.

[0019] [화학식 (I)]



[0020]

상기 식에서,

[0021]

Rf는 R¹(CH₂CH₂)_n-이고,

[0022]

R¹은 적어도 하나의 카테너리 산소 원자가 개재된 C₇ 내지 C₂₀ 퍼플루오로알킬 기이며, 각각의 산소는 2개의 탄소 원자에 결합되어 있고,

[0023]

n은 1 내지 3의 정수이고,

[0024]

R은 H, C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 C₁ 내지 C₅ 선형 또는 분지형 알콕시이다.

[0025]

퍼플루오로알킬 기는 적어도 하나의 산소 원자를 함유하지만, 1 내지 19개의 산소 원자를 함유할 수 있다. 각각의 산소 원자는 2개의 탄소 원자 사이에 연결되어 있다.

[0026]

화학식 (I)의 바람직한 화합물은 n이 1 또는 2인 것이다. 퍼플루오로알킬이 1 내지 15개의 산소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 10개의 산소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 5개의 산소 원자, 보다 더 바람직하게는 1 내지 3개의 산소 원자를 함유하는 것이 또한 바람직하다. 화학식 (I)의 다른 바람직한 실시양태는 R이 수소, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시인 것이다.

[0027]

화학식 (I)의 화합물은 전형적으로는 용매, 예컨대 알코올 중에서, 피리딘과 플루오르화 요오다이드를 반응시킨 후, 생성된 생성물을 아릴설폰산과 반응시켜서 제조된다. 이러한 제법의 일 예가 하기에 상술된다. 플루오르화 요오다이드, 예컨대 화합물 C₃F₇O(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂I는 플루오르화 에테르 요오다이드, 예컨대 C₃F₇O(CF₂CF₂)₃I를 에틸렌과 반응시켜 제조된다. 이어서, 생성된 생성물인 C₃F₇O(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂I를 질소 하에서 피리딘과 접촉시킨다. 반응을 몇 시간 동안, 예를 들어 20 시간 동안 약 80°C에서 환류시킨다. 생성물을 통상의 기술을 사용하여 단리한다. 이어서, 전형적으로는 알코올 용매 중의 상기 생성물 C₃F₇O(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂N⁺(C₅H₅)I⁻를 불활성 기체, 예컨대 질소 하에서, 약 60°C로 가열하면서 알코올 중의 아릴설폰산, 예컨대 p-톨루엔설폰산의 용액과 접촉시킨다. 추가의 알코올을 주기적으로 첨가하여 증류된 용매를 보충하면서, 증류물에서 GC에 의해서 CH₃I가 더 이상 검출될 수 없을 때까지 이 온도를 몇 시간, 예를 들어 80 시간 동안 유지시킨다. 이어서, 알코올을 증발

[0028]

시커 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2N^+(C_6H_5)_p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 로서 생성물을 산출하고, 이것을 NMR로 특징분석한다. 이어서, 생성된 생성물을 통상적으로 메탄올 중에 용해시켜 50% 용액을 얻었고, 3.5% NaOH 수용액을 사용하여 pH 5.5 ± 0.5로 중성화시킨다.

[0029] 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물을 포함하는 계면활성제는 많은 분야, 예컨대 코팅, 유전/가스전, 소방, 중합, 표면 처리 및 보호, 농업, 텍스타일, 카페트, 경질 표면 처리 및 보호에서, 예컨대 마루, 석재 및 타일, 광전지 재료에서, 및 자동차, 제조제, 인쇄, 제지 및 가죽 산업에서 사용하기에 적합하다.

[0030] 본 발명의 일 실시양태에서, 화학식 (I)의 화합물은 계면활성제로 유용하여 수성 매질 또는 용매 매질의 표면 장력 또는 다른 표면 특성에 영향을 미친다. 적합한 매질에는 물, 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 소방용 제제(fire fighting agent), 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제(repellency agent), 유동 조절제, 막 증발 억제제(film evaporation inhibitor), 습윤제, 침투제(penetrating agent), 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 에칭 용액, 납땜제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제(pulping aid), 헹굼 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제(floor polish), 또는 결합제가 포함된다. 이 실시양태는 매질, 또는 매질이 적용되는 기관의 표면 장력 및 다른 표면 특성에 영향을 미치는데 유용하다. 본 발명의 화합물을 사용하여 변경될 수 있는 표면 거동의 유형에는 예를 들어, 습윤, 침투, 확산, 레벨링(leveling), 유동, 유화, 분산, 반발(repelling), 이형(releasing), 윤활, 에칭, 접합, 및 안정화가 포함된다.

[0031] 상기 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물은 매질에서 표면 장력을 감소시키는 계면활성제로서 사용하기에 적합하다. 매질 내에서 생성된 표면 장력 값은 약 0.5 중량% 미만의 계면활성제의 농도에서 약 25 밀리-뉴턴/미터 미만, 바람직하게는 약 20 밀리-뉴턴/미터 미만, 보다 바람직하게는 약 19 밀리-뉴턴/미터 미만이다. 종종 이러한 감소된 표면 장력은 약 0.2 중량% 미만, 또는 약 0.1 중량% 미만의 농도에서 얻어진다. 계면활성제는 계면활성제의 양친매성 본성에 의해 결정되는 계면 상에서의 선택적인 흡착에 의해 낮은 농도에서 표면 장력을 낮추는 데 있어서의 그의 효율을 특징으로 한다. 용어 "양친매성"은 상이한 2종의 매질에 대한 인력을 의미한다. 계면활성제는 통상적으로 수용성의 친수성 부분과 수불용성의 소수성 부분을 포함한다.

[0032] 본 발명은 매질을 화학식 (I)의 화합물과 접촉시키는 것을 포함하는, 수성 매질 또는 용매 매질의 표면 효과를 개선하는 방법을 추가로 포함한다. 이러한 한 표면 효과는 매질을 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물과 접촉시킴으로써 매질의 표면 장력을 감소시키는 것이다. 다른 표면 거동 변경의 예에는 표면 장력, 습윤, 침투, 확산(spreading), 레벨링, 유동, 유화, 액체 중에서의 분산의 안정화, 반발, 이형, 윤활, 에칭, 및 접합 특성의 개선이 포함된다. 매우 다양한 매질들 중 임의의 것이 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합하다. 전형적으로, 매질은 상기에서 상술된 바와 같은 수성 액체 또는 용매이다.

[0033] 낮은 표면 장력이 요구되는 이러한 응용의 예에는 각각 유리, 목재, 금속, 벽돌, 콘크리트, 시멘트, 천연 및 합성 석재, 타일, 합성 마루, 라미네이트, 제지, 텍스타일 재료, 리놀륨 및 다른 플라스틱, 수지, 천연 및 합성 고무, 섬유 및 패브릭, 및 페인트를 위한 코팅 조성물, 수성 및 비-수성 세정 제품; 중합체; 및 마루, 가구, 신발, 잉크 및 자동차 케어를 위한 왁스, 마감제, 레벨링 및 광택제가 포함된다. 습윤제 응용에는 제조제, 살균제, 잡초 제거제(weed killer), 호르몬 성장 조절제, 살기생충제, 살충제, 살균제(germicide), 살세균제(bactericide), 살선충제, 살미생물제, 고엽제 또는 비료, 치료제, 향미생물제, 불소화합물계 혈액 대체물, 텍스타일 처리 조(textile treatment bath), 및 섬유 스핀 마감제(fiber spin finish)를 함유하는 조성물용 습윤제가 포함된다. 개인용 케어 제품에서의 응용에는 샴푸, 컨디셔너, 크림 린스, 피부용 화장품(예컨대, 치료용 또는 보호용 크림 및 로션, 방수성 및 방수성 화장용 파우더, 데오도란트 및 발한억제제), 매니큐어, 립스틱 및 치약이 포함된다. 추가의 응용에는 패브릭 케어 제품(예컨대, 의류, 카페트 및 덮개를 위한 오염 전처리제 및/또는 오염물 제거제) 및 세탁 세제가 포함된다. 다른 응용에는 린스-보조제(세차용 및 자동 식기세척기용), 오일 시추정 처리용(3차 오일 시추정 회수를 개선시키기 위한 첨가제 및 시추 이수 포함), 극압 윤활제, 침투 시간을 개선시키기 위한 윤활 절단 오일, 필기용 잉크, 인쇄 잉크, 사진 현상 용액, 산림 화재 진압을 위한 예멸전, 무수의 화학적 소화제, 에어로졸-유형의 소화제, 의료용 폐기물의 고화 또는 캡슐화를 위한 겔을 형성하기 위한 농후제, 포토레지스트, 현상제, 세정 용액, 에칭 조성물, 현상제, 광택제, 및 반도체 및 전자장치의 제조, 가공 및 취급에서의 레지스트 잉크가 포함된다. 화학식 (I)의 계면활성제는 유리 표면 및 사진 필름용 흐림방지제(antifogging agent)로서, 그리고 마그네틱 테이프, 축음기 음반, 플로피 디스크, 디스크 드라이브, 고무 조성물, PVC, 폴리에스테르 필름 및 사진 필름용 정전기방지제로서, 그리고 광학 요소용(예컨대, 유리, 플라스틱, 또는 세라믹) 표면 처리제로서 작용하는 제품 내에 혼입될 수 있다. 다른 응용은 유화제, 발포제, 이형제, 반발제, 유동 조절제, 막 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 납땜

제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제, 행균 보조제, 광택제, 건조제, 정전기 방지제, 블로킹방지제, 접합제 및 유전 케미칼에서 존재한다.

- [0034] 적합한 매질에는 코팅 조성물, 라텍스, 중합체, 바닥 마감제, 소방용 제제, 물, 염수 용액, 잉크, 유화제, 발포제, 이형제, 반발제, 유동 조절제, 막 증발 억제제, 습윤제, 침투제, 세정제, 연마제, 전기도금제, 부식 억제제, 에칭 용액, 납땀제, 분산 보조제, 미생물제, 펄프화 보조제, 행균 보조제, 광택제, 개인 케어 조성물, 건조제, 정전기 방지제, 바닥 광택제, 또는 결합제가 포함된다.
- [0035] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 본 발명의 화합물은 가스전 및 유전 응용에 유용하다. 본 발명에서, 탄화수소는 지하구역으로부터 생성되거나 회수된 가스 또는 오일 생성물이다. 시추정 또는 시추공이 시추되고 생성되어 이러한 탄화수소를 함유하는 지하 구역을 관통한다. 본 발명의 계면활성제 조성물은 습윤성 및 표면 조건, 예컨대 시추공 주위의 지하 형성물의 표면 장력을 개선하고 개선시키는데 유용하고, 또한 투과성 및 유량을 개선시켜서 오일 시추정 또는 가스 시추정 회수 및 생산성을 증진시키는데 유용하다.
- [0036] 화학식 (I)의 화합물은 유전 및 가스전 응용을 위한 계면활성제 또는 발포제로 작용한다. 화학식 (I)의 화합물은 전형적으로 물, 염수 용액, KCl 용액, HCl 용액, 탄화수소, 할로카본, 시추 유체, 시추정 유체, 액체 처리 스트림, 기체 처리 스트림 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 수성 매질에서 사용되며, 계면활성제 또는 포말형성(foaming) 유체로서 사용된다. 화학식 (I)의 화합물은 시추 유체, 시추정 유체, 및 지하 형성물을 위한 다른 처리 유체에서 첨가제로서 유용하여, 이러한 작업에서 접하거나 사용되는 유체, 오일, 촉합물 및 이수의 표면 장력, 습윤성, 또는 점도를 변경시킴으로써 가스 또는 오일의 회수를 개선시킨다. 계면활성제는 지하 형성물의 다공성 암석 또는 흙 매질의 포말형성 또는 다른 공지된 시추정 또는 시추공 처리를 위해 사용될 수 있다.
- [0037] 본 발명은 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물 및 매질을 포함하는 계면활성제 또는 포말형성 유체를 제공하며, 여기서, 화학식 (I)의 플루오르화 피리디늄 양이온성 화합물은 약 0.001 중량% 내지 약 50 중량% 범위, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 30 중량% 범위, 보다 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 20 중량% 범위의 농도로 존재한다.
- [0038] 본 발명은 1) 본 발명의 화학식 (I)의 화합물을 제공하는 단계, 및 2) 화합물을 압축 공기 또는 불활성 기스와 접촉시켜 포말형성된 유체를 발생시키는 단계를 포함하는, 탄화수소-함유 지하 영역을 관통하는 시추공으로 도입될 시추정 유체에 포말(foam)을 형성하는 방법을 추가로 포함한다.
- [0039] 본 발명은 상기에 기재된 바와 같은 화학식 (I)의 화합물을 지하 형성물과 접촉되는 담체인 매질에 첨가하는 것을 포함하는, 탄화수소 함유 지하 형성물 내에서 표면 장력을 감소시키는 방법을 추가로 포함한다. 접촉의 일 방법은 예를 들어 다운홀(downhole), 시추정, 또는 시추공을 사용하여 지하 형성물 내로 담체 또는 매질을 주입하는 것이다. 화학식 (I)의 화합물을 담체 또는 매질, 예컨대 형성물로부터 오일 또는 가스를 제거하는 작업 동안 지하 형성물과 접촉될 유체 또는 가스에 첨가한다. 예에는 시추 유체, 시추정 유체, 자극 유체, 액체 처리 스트림, 기체 처리 스트림, 분별 유체, 점토 안정화제, 또는 형성물로부터 탄화수소를 추출할 때 사용되는 다른 액체 또는 가스가 포함된다. 본 발명의 화합물은 각종 액체의 예비-플러쉬(flush)의 주입의 예비처리 단계 중 하나 이상에서, 또는 매트릭스 또는 자극 활성화에서; 각종 담체 유체의 주 단계에서, 또는 특정 시간 기간 동안 형성물의 담금(soaking)에서; 또는 계면활성제 조성물 함유 유체의 양호한 배치를 성취하기 위한 배치 작업을 위한 후 처리 단계에서 사용될 수 있다. 본 발명의 화합물은 액체, 에멀전, 분산물 또는 발포제의 형태로 사용된다.
- [0040] 포말형성은 개선된 생성 및 회수를 위한 유전 및/또는 가스전 응용에서 시추 유체, 시추정 유체 및 다른 유체에 대한 첨가제로서 사용되는 본 발명의 계면활성제의 바람직한 특성이다. 본 발명의 화합물을 함유하는 수계 또는 용매계 시추 유체, 시추정 유체, 액체 또는 기체 처리 스트림 또는 다른 담체 조성물은 시추 또는 시추정 처리 공정 동안 포말을 생성하여, 개선된 생성 및 회수에 이점을 제공한다. 계면활성제 및 포말형성 특성으로부터 이러한 이점의 예에는 시추-비트(drill-bit) 및 시추공 처리 영역 주변의 시추정으로부터 미세물의 제거를 돕는 것, 및 시추-비트 및 시추공 처리 영역 주위에서 유체가 접촉하는 곳에서의 투과성 및 습윤성 특성을 조정하는 것이 포함된다. 본 발명의 계면활성제의 첨가는 오일/가스 시추정 시추 유체 및 처리 유체의 포말형성 특성을 상승시킨다. 이러한 미세물이 효율적으로 제거되지 않으면, 이들은 시추-비트 헤드에 손상을 일으킬 수 있어서 교체 또는 수리로 인한 시간 및 비용이 지불된다. 또한, 본 발명의 계면활성제는 탄화수소의 점도를 감소시키는데 유용하여 보다 쉬운 추출을 가능하게 한다.

- [0041] 탄화수소 함유 지하 형성물을 상기에 정의된 바와 같이 본 발명의 플루오르화 피리디늄 양이온성 계면활성제와 접촉시키는 것의 다른 이점은 지하 형성물로부터 탄화수소를 추출하는 작업 동안 탄화수소의 생성을 자극하는 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 플루오로계면활성제 화합물은 자극 활성, 예컨대 수압 파쇄(hydraulic fracturing) 및 산성화를 위한 자극 유체 첨가제로서 유용하다. 이러한 상황에서, 본 발명의 안정한 포말은 형성물 표면 (암석) 상에 자극 유체의 습윤성을 개선시켜서 시추공 영역을 보다 깊게 침투하고 보다 양호하게 자극하도록 한다. 이러한 첨가제의 낮은 표면 장력은 자극 유체가 보다 효율적이게 하고 다운홀로부터 쉽게 회수 되도록 한다. 그 결과, 시추정은 보다 효과적으로 가스 및 오일을 생성할 수 있을 것이다.
- [0042] 본 발명의 계면활성제 화합물은 추가로 시추정 및 시추공 영역 내의 물 블록 또는 축합물 블록을 예방하고 처리하기 위한 보조제로서 유용하다. 물은 오일 또는 가스 시추정의 시추공 근처에 축적되어, 오일 또는 가스의 상대적인 투과성을 감소시킴으로써 생산성을 감소시킬 수 있다고 공지되어 있으며, 이것을 물 블록이라고 지칭한다. 또한, 액체 탄화수소가 또한 축적되어 시추공 영역 근처 또는 시추공 영역으로부터 멀리 떨어진 가스 시추정에서 생산성을 감소시킬 수 있으며, 축합물 블록으로 공지되어 있다. 본 발명의 화합물은 물 블록 또는 축합물 블록에서 이러한 액체의 축적의 적어도 일부를 제거하는데 도움을 주기 위해서, 또는 이러한 블록에서 액체의 축적의 형성을 감소시키거나 예방하기 위해서 사용될 수 있다. 본 발명의 플루오르화 피리디늄 양이온성 계면활성제는 시추 유체, 시추정 유체 및 지하 형성물을 위한 처리 유체에서 계면활성제 첨가제로서 유용하여 이의 표면 활성 특성에 의해서 습윤성 및 투과성을 변화시킨다. 이러한 계면활성제는 예를 들어, 지하 형성물의 다공성 암석 매질 내에서 사용되며, 압력 변화를 유발할 수 있거나, 또는 포말로서 가스 배기 통로를 막아서 오일/가스 회수 증가를 유발할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 화합물은 산소가 개재된 완전히 플루오르화된 퍼플루오로알킬 쇄를 함유하는 계면활성제를 사용하여 바람직한 표면 효과가 얻어지는 이점을 제공한다. 따라서, 본 발명의 조성물은 각각 산소가 개입되지 않은 보다 긴 쇄의 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬 유사체의 혼합물을 함유하는 계면활성제보다 이롭고, 이와 대응하거나 우수한 성능을 제공한다.
- [0044] 시험 방법 및 재료
- [0045] 하기 재료 및 시험 방법을 본 명세서의 실시예에서 사용하였다.
- [0046] 화합물 1
- [0047] 테트라플루오로 에틸렌 (180 g)을 C₃F₇OCF₂CF₂I (600 g)가 충전된 오토클레이브에 도입하고, 반응기를 230℃에서 2시간 동안 가열하였다. 동일한 반응을 2회 반복하였다. 생성물을 합하고, 진공 증류로 단리하여 C₃F₇OCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂I (234 g, 18%) (78.98 x 10² 파스칼 (60 mmHg)에서 b.p. 89 내지 94℃, 출발 물질의 회수 기준)를 생성하였다. 생성물은 NMR로 하기와 같이 특징분석되었고 하기와 같은 분자량을 가졌다:
- [0048] ¹⁹F NMR (300 MHz, CO(CD₃)₂): -65.33~-65.45 (2F, m), -82.72 (3F, t, J=7.2 Hz), -84.08~84.21 (2F, m), -85.37~85.47 (2F, m), -114.60~114.75 (2F, m), -121.96~122.18 (2F, m), -123.19 (2F, s), -126.43~-126.55 (2F, m), -131.09 (2F, s); 및 분자량: MS: 613(M⁺)
- [0049] 에틸렌 (41.0 g, 1.46 mol)을 C₃F₇OCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂I (500 g, 0.82 mol)가 충전된 오토클레이브에 도입하였다. 이어서, 반응을 220℃에서 12 시간 동안 가열하였다. 생성물 C₃F₇OCF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CH₂CH₂I를 진공 증류를 통해 99%를 초과하는 순도로 정제하였다 (311.53 g, 1.73 kPa (13 torr)에서 b.p. 95 내지 97℃, 60% 수율). 생성물은 NMR로 하기와 같이 특징분석되었고 하기와 같은 분자량을 가졌다:
- [0050] ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 3.24 (2H, t-t, J1 = 8.3 Hz, J2 = 2.0 Hz), 2.78 ~ 2.63 (2H, m)
- [0051] ¹⁹F NMR (CDCl₃, 376 MHz) δ -82.51 (3F, t, J = 7.2 Hz), -83.92 ~ -84.07 (2F, m), -85.19 ~ -85.34 (2F, m), -115.75 ~ -115.97 (2F, m), -122.56 ~ -122.82 (2F, m), -123.06 ~ -123.30 (2F, m), -124.16 ~ -124.36 (2F, m), -126.29 ~126.46 (2F, m), -130.93 ~ -130.96 (2F, m); 분자량: MS (PCI): 640 (M⁺)
- [0052] 시험 방법 1 - 표면장력 측정
- [0053] 분석될 플루오로계면활성제의 최대 농도를 위해서 스톡 용액을 제조하였다. 용액의 농도는 % 활성 성분, 중량%

또는 불소 함량이었다. 표면 장력이 측정되는 목적하는 유전 응용에 따라서 탈이온수, 2% KCl 물, 또는 15% HCl 물 중에서 이러한 스톱 용액을 제조하였다. 스톱 용액을 밤새 (대략 12 시간 동안) 교반하여 완전한 혼합을 보장하였다. 분석을 위한 추가 농도의 플루오로계면활성제는 수학적식 $M_i V_i = M_f V_f$ (여기서, M_i 는 스톱 용액의 농도이고, M_f 는 최종 용액의 농도이고, V_i 는 샘플의 최종 부피이고, V_f 는 최종 샘플을 제형화하기 위해 필요한 스톱 용액의 부피임)에 따라서 스톱 용액을 희석함으로써 제조하였다. 농도 희석 샘플을 충분히 진탕하고, 이어서 30분 동안 방치하였다. 이어서, 이 샘플을 혼합하고 작은 용기에 부었다. 전형적으로는, 유전 응용에 대한 표면 장력 측정에는 2% KCl 및 15% HCl의 용액을 사용하였는데, 이는 이들이 시추정 내로 다운 홀을 펌핑하는 자극 유체 유형을 모방하기 때문이다. 2% KCl 용액은 시추정을 수압 파쇄시키는데 사용되는 파쇄 유체의 염도와 유사하다. 15% HCl 용액은 시추정 내의 형성 암석을 용해시키는 것을 돕는데 사용되는 산성화 자극 처리 유체를 모방하였다. 장비의 설명서에 따라 크루스 장력계(Kruss Tensiometer), K11 버전 2.501을 사용하여 표면장력을 측정하였다. 빌헬미 플레이트(Wilhelmy Plate) 방법을 사용하였다. 둘레를 알고 있는 수직 플레이트를 저울에 부착하고, 습윤으로 인한 힘을 측정하였다. 각각의 희석에 대해 10회 반복 시험하였으며, 하기의 기계 설정을 사용하였다:

[0054] 방법: 플레이트 방법 SFT

[0055] 간격: 1.0 초

[0056] 습윤된 길이: 40.2 mm

[0057] 판독 한계: 10

[0058] 최소 표준편차: 2 dyne/cm

[0059] 중력 가속도 : 9.80665 m/s²

[0060] 보다 낮은 표면 장력이 우수한 성능을 나타낸다.

[0061] 시험 방법 2 - 포말형성

[0062] 유전 응용을 위한 플루오로계면활성제의 포말형성을 평가하기 위해서 사용되는 시험 절차는 질소 버블 포말형성 시험이었다. 먼저, 시험용 기본 용액의 스톱 용액을 제조하였다. 이 용액은 탈이온수, 2% KCl, 및 15% HCl이었다. 플루오로계면활성제의 20 ml의 샘플을, 목적하는 기본 시험용 용액 중의 0.1 % 활성 성분으로 제조하고, 완전한 혼합을 보장하기 위하여 밤새 교반하였다. 이어서, 샘플 용액을 100 ml 눈금 실린더(유리)에 첨가하였다. 이어서, 용액을 통해 질소를 버블링하여 20 내지 30 초만에 실린더를 채우는 속도로 포말을 생성시켰다. 소결 유리관을 사용하여 용액을 통해 질소를 버블링하였다. 포말이 실린더의 상부에 도달했을 때, 질소를 잠그고 타이머를 시작하였다. 30 초, 5 분, 10 분, 및 15 분 후에 포말 및 액체의 높이를 ml 단위로 측정하였다. 포말 높이의 최대 10 ml의 차이는 이 시험 방법의 변형 내이다. 포말의 품질 및 지속성에 관한 관찰사항 또한 기록하였다. 각 샘플 시험에 대해서 적어도 3회 반복적으로 수행하였다.

[0063] 이러한 질소 버블링 포말형성 시험은 샘플이 생성시킨 포말의 양 및 그 포말의 지속성의 지표로서 사용되었다. 오랫동안 지속되는 포말 높이가 높을수록 우수한 성능을 나타낸다.

[0064] 실시예

[0065] 실시예 1

[0066] 100 ml, 3-구 둥근바닥 플라스크에 C₃F₇O(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂I (50.0 g, 0.0781 mol) 및 피리딘 (39.1 g, 0.495 mol)을 질소 하에서 충전하였다. 반응을 80°C에서 20 시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 프트화된 깔대기(fritted funnel) 내에서 연황색 고체 생성물 (52.9 g, 94%)을 단리하였다. 생성물을 에틸 아세테이트 (3 x 100 ml)로 세척하고, 진공 하에서 밤새 건조하였다. 생성물은 C₃F₇O(CF₂CF₂)₃CH₂CH₂N⁺(C₅H₅)⁺ I⁻; m.p. : 168 - 175°C로서 특징분석되었다;

[0067] ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 9.58 (2H, d, J= 5.9 Hz), 8.55 (1H, t, J= 7.8 Hz), 8.14 (2H, t, J= 7.1 Hz), 5.53 (2H, t, J= 6.0 Hz), 3.16 (2H, t-t, J1= 18.6 Hz, J2= 5.4 Hz)

[0068] ¹⁹F NMR (CDCl₃, 376 MHz) δ -81.70 (3F, t, J= 7.3 Hz), -83.30~ -83.47 (2F, m), -84.55 ~ -84.70 (2F, m),

-112.78 ~ -113.03 (2F, m), -121.95 ~ -122.24 (2F, m), -122.58 ~ -122.84 (2F, m), -123.29 ~ -123.55 (2F, m), -125.70 ~ -125.92 (2F, m), -130.18 ~ -130.32 (2F, m)

[0069] 증류 컬럼이 장치된 100 ml, 3-구 둥근바닥 플라스크에 질소 하에서 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2N^+(C_5H_5) I^-$ (20.0 g, 0.0278 mol) 및 메탄올 (11.6 g, 0.363 mol)을 충전시키고, 60 °C로 가열하였다. 메탄올 (5.9 g, 0.184 mol) 중의 p-톨루엔설폰산 (6.18 g, 0.0325 mol) 용액을 반응 플라스크에 적가하였다. 추가의 메탄올을 주기적으로 첨가하여 증류된 용매를 보충하면서, 반응을 60 °C로 80 시간 동안 (CH_3I 가 증류물에서 GC에 의해서 더 이상 검출되지 않을 때) 가열하였다. 이어서, 메탄올을 증발시켜 생성물 $C_3F_7O(CF_2CF_2)_3CH_2CH_2N^+(C_5H_5) p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 를 황색 고체 (21.58 g, 100%)로서 수득하였다. 이어서, 생성물을 메탄올 중에 용해시켜 50% 용액을 얻었고, 3.5% NaOH 수용액을 사용하여 pH 5.5 ± 0.5로 중성화시켰다. 생성물은,

[0070] 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 9.30 (2H, d, J=5.8 Hz), 8.34 (1H, t, J=8.0 Hz), 7.95 (2H, t, J= 7.1 Hz), 7.67 (2H, d, J=8.1 Hz), 7.11 (2H, d, J = 8.1 Hz), 5.87(1H, NH, s), 5.27 (2H, t, J=6.2 Hz), 2.94 (2H, t-t, J1 = 18.7 Hz, J2 = 6.1 Hz)

[0071] ^{19}F NMR (CDCl₃, 376 MHz) δ -81.84 (3F, t, J = 7.3 Hz), -83.44~ -83.62 (2F, m), -84.66 ~ -84.83 (2F, m), -113.40 ~ -113.64 (2F, m), -122.17 ~ -122.46 (2F, m), -122.77 ~ -123.00 (2F, m), -123.64 ~ -123.85 (2F, m), -125.88 ~ -126.08 (2F, m), -130.35 ~ -130.40 (2F, m)로서 특징분석되었다.

[0072] 생성물을 시험 방법 1 및 2를 사용하여 표면 장력 및 포말형성에 대해서 시험하였다. 결과는 하기 표 1 내지 6에 열거되어 있다.

[0073] 비교예 A

[0074] 실시예 1의 방법은 화학식 $C_8F_{17}CH_2CH_2I$ 를 사용하여 수행하였다. 생성된 생성물 $C_8F_{17}CH_2CH_2N^+(C_5H_5) p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 를 시험 방법 1 및 2를 사용하여 표면 장력 및 포말형성에 대해서 시험하였다. 결과는 하기 표 1 내지 6에 열거되어 있다.

[0075] 비교예 B

[0076] 실시예 1의 방법은 화학식 $C_6F_{17}CH_2CH_2I$ 를 출발 물질로서 사용하여 수행하였다. 생성된 생성물 $C_6F_{17}CH_2CH_2N^+(C_5H_5) p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 를 시험 방법 1 및 2를 사용하여 표면 장력 및 포말형성에 대해서 시험하였다. 결과는 하기 표 1 내지 6에 열거되어 있다.

표 1

탈이온수 중에서의 표면 장력 (dyne/cm)

실시예*	0%	0.001%	0.01%	0.1%	0.5%
1	72.5	49.7	20.6	15.7	15.5
비교예 A	72.8	62.5	31.0	17.0	16.9
비교예 B	72.7	72.2	59.3	26.5	16.9

* 메탄올 중의 첨가제의 고형분에 대한 중량을 기준으로 탈이온수에 실시예를 첨가하였으며; 표준 편차는 1 dyne/cm 미만; 온도는 23 °C였음.

[0077]

표 2

2% KCl 수용액 중에서의 표면 장력 (dyne/cm)

실시예*	0%	0.001%	0.01%	0.1%	0.5%
1	74.0	22.7	18.8	16.0	15.6
비교예 A	74.3	41.1	20.3	18.1	17.0
비교예 B	74.3	65.9	51.4	27.5	18.8

* 메탄올 중의 첨가제의 고형물에 대한 중량을 기준으로 2% KCl 수용액에 실시예를 첨가하였음
 * 표준 편차 <1 dyne/cm
 * 온도 23℃

[0078]

표 3

15% HCl 수용액 중에서의 표면 장력 (dyne/cm)

실시예*	0%	0.001%	0.01%	0.1%	0.5%
1	71.7	21.8	17.8	17.0	16.4
비교예 A	72.2	39.4	19.9	19.3	19.0
비교예 B	72.8	63.7	47.8	26.8	22.8

* 메탄올 중의 첨가제의 고형물에 대한 중량을 기준으로 15% HCl 수용액에 실시예를 첨가하였으며; 표준 편차는 <1 dyne/cm; 온도는 23℃였음

[0079]

[0080]

탈이온수, 2% KCl 수용액 및 15% HCl 수용액의 정상 표면 장력은 약 72 dyne/cm이다 (표 1 내지 3에 0.000%로서 나타내어짐). 본 발명의 플루오로계면활성제를 특정 비율로 첨가할 경우, 각 수용액의 표면 장력은 유의하게 감소되었다. 더 높은 수준에서는 더 양호한 성능이 얻어졌다. 시험 결과에 따르면, 우수한 표면 장력 감소가 본 발명의 비교예 A 및 B에 비해 실시예 1로부터 보여진다.

표 4

탈이온수 중에서의 포말형성

실시예*	포말 부피 (ml)				
	초기	t=30 sec	t=5 min	t=10 min	t=15 min
1	97	96	81	71	66
비교예 A	108	105	98	92	86
비교예 B	98	13	7	2	0

* 메탄올 중의 첨가제의 고형물에 대한 중량을 기준으로 탈이온수에 실시예를 첨가하여 100 ml 0.1% 용액을 제조하였음

[0081]

표 5

2% KCl 수용액 중에서의 포말 형성

실시예*	포말 부피 (ml)				
	초기	t=30 sec	t=5 min	t=10 min	t=15 min
1	101	96	81	66	61
비교예 A	100	97	96	91	86
비교예 B	104	44	4	3	3

* 메탄올 중의 첨가제의 고형물에 대한 중량을 기준으로 2% KCl 수용액에 실시예를 첨가하여 100 ml 0.1% 용액을 제조하였음

[0082]

표 6

15% HCl 수용액 중에서의 포말 형성

실시예*	포말 부피 (ml)				
	초기	t=30 sec	t=5 min	t=10 min	t=15 min
1	93	81	76	71	71
비교예 A	99	97	91	86	81
비교예 B	118	103	48	42	19

* 메탄올 중의 첨가제의 고형물에 대한 중량을 기준으로 15% HCl 수용액에 실시예를 첨가하여 100 ml 0.1% 용액을 제조하였음

[0083]

[0084]

본 발명의 실시예 1은 우수한 초기 성능을 나타내었고, 일반적으로 시간이 경과하여도 비교예 A와 대등한 성능을 나타내었다. 실시예 1은 시간이 경과함에 따라 포말이 유지되지 않는 비교예 B에 비해 우수한 성능을 나타내었다.