

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002672 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) E21B 43/16 (2006.01)
C09K 8/62 (2006.01) E21B 43/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068566
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 26 日(26.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-135749 2014 年 7 月 1 日(01.07.2014) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 長谷川 剛史(HASEGAWA Takashi); 〒
4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 東亜合
成株式会社内 Aichi (JP). 後藤 彰宏(GOTOU Aki-
hiro); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8
東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 蛭川 敏郎
(HIRUKAWA Toshio); 〒1058419 東京都港区西新
橋一丁目 1 4 番 1 号 東亜合成株式会社内
Tokyo (JP). 西脇 篤史(NISHIWAKI Atsushi); 〒
4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 東亜合
成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 快友国際特許事務所
(KAI-U PATENT LAW FIRM); 〒4516009 愛知県名

古屋市西区牛島町 6 番 1 号 名古屋ルーセント
タワー 9 階 Aichi (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER-BASED GELLING AGENT AND USES THEREOF

(54) 発明の名称: 水系ゲル化剤及びその利用

(57) Abstract: Provided are: a water-based gelling agent that exhibits good thickening properties when predetermined conditions are provided; and uses of the water-based gelling agent. To this end, the water-based gelling agent comprises an anionic crosslinked polymer and a cationic crosslinked polymer, and at least one of the anionic crosslinked polymer and the cationic crosslinked polymer has, by means of a degradable crosslinking agent, crosslinking units.

(57) 要約: 所定の条件が付与されると良好な増粘性を発揮する水系ゲル化剤及びその利用を提供する。この目的のため、水系ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含み、前記アニオン性架橋重合体及び前記カチオン性架橋重合体の少なくとも一方が分解性架橋剤による架橋単位を有するようにする。



WO 2016/002672 A1

明 細 書

発明の名称：水系ゲル化剤及びその利用

技術分野

[0001] 本出願は、2014年7月1日付けで出願された日本国特許出願である特願2014-135749に基づく優先権を主張するものであり、本明細書にその全内容が記載されているように、参照により本明細書に組み込まれる。

[0002] 本明細書は、水系ゲル化剤及びその利用に関する。

背景技術

[0003] 水系ゲル化剤は、化粧品やシャンプー等のビューティケア製品、インキや塗料等の粘度調整、掘削・坑井仕上液体等の土木用薬剤など、幅広い分野で利用されている。ゲル化剤は、一般に、高い増粘性が要請されるほか、ハンドリングの観点から良好な溶解性も要請される。

[0004] 水系ゲル化剤は、例えば、ガスやオイル等を採取する水圧破碎工法にも用いられている。水圧破碎工法は、掘削により坑井を作り、坑内に仕上流体を投入して水圧により岩盤に亀裂（フラクチャ）を形成し、この亀裂を介してガス等を採取する工法である。水系ゲル化剤は、仕上流体（フラクチャリング流体）に添加されて、坑内にて仕上流体をゲル化させるのに用いられる。仕上流体をゲル化させることで、逸水を抑制するとともに効果的にフラクチャを生成、伸展させるとともに、フラクチャの閉合を阻止するための粒子（プロパント）を注入しフラクチャ内に配置することができるようになる。

[0005] 水系ゲル化剤を、水圧破碎工法に用いる場合、水系ゲル化剤を含む薬液は当初低粘度であってハンドリング性に優れることが求められる。また、坑内は、地層から各種金属塩が溶出するために、フラクチャリング流体が高塩濃度及び高アルカリ性になる。したがって、こうした環境下でも増粘できる耐塩性及び耐酸／アルカリ性が求められる。すなわち、高温やpH等の特定の条件下で所望の粘度まで増粘し維持できるような性能が求められる。

[0006] 良好な増粘性を確保するために、たとえば、以下の手法が試みられている。重合体及び架橋剤を含む液体を、地下累層でゲル化させることが開示されている（特許文献1）。また、架橋構造を有する重合体の架橋点の一部を加熱分解することで、吸水倍率を向上させてゲル化させることも開示されている（特許文献2）。さらに、難分解性架橋剤と分解性架橋剤とをそれぞれ含んだ架橋重合体粒子を用い、分解性架橋剤を分解することでゲル化させることも開示されている（特許文献3、4）。さらにまた、耐塩性の確保するために、アニオン性ポリマーとカチオン性ポリマーとを含む高分子組成物を用いることが開示されている（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特表2007-518002号公報
特許文献2：特開平6-49113号公報
特許文献3：米国特許第6454003号明細書
特許文献4：米国特許第7947630号明細書
特許文献5：特表2009-501820号公報

発明の概要

[0008] しかしながら、坑井が深くなるほど、地熱が上昇する。坑井によっては、100℃以上となることもある。したがって、水系ゲル化剤には、こうした高温下でもゲル化する増粘性及びある程度ゲル状態を維持する耐熱性が求められる。現時点において、こうした高温下での良好な増粘性及び耐熱性を確保するための組成は報告されていない。さらに、高温に加えて、アルカリ下で良好な増粘性を発揮する水系ゲル化剤も提供されていない。

[0009] 本明細書は、高温条件及び／又はアルカリ条件など所定の条件が付与されると良好な増粘性を発揮する水系ゲル化剤及びその利用を提供する。さらに、本明細書は、高塩濃度条件下でも、良好な増粘性を発揮する水系ゲル化剤を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために種々検討したところ、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを用い、さらに、例えば、増粘性を発揮させたい環境に対応した所定の条件、例えば、70℃程度以上の高温及び／又はアルカリ域のpHが付与されるとき、これらの架橋重合体の少なくとも一方の架橋度を低下させることで、こうした条件下で増粘性を発揮させ、耐熱性及び耐塩性のゲルを生成させうるという知見を得た。
- [0011] すなわち、本明細書の開示によれば、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む水系ゲル化剤であって、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体の少なくとも一方の架橋重合体が、分解性架橋剤による架橋単位を有する水系ゲル化剤が提供される。
- [0012] また、本明細書に開示される水系ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体がアニオン性基を有する構造単位を1モル%以上70モル%以下を含み、カチオン性架橋重合体がカチオン性基を有する構造単位を1モル%以上30モル%以下を含むことができる。
- [0013] さらに、本明細書に開示される水系ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体は、それぞれ、構成単量体の総量に対して、10ppm以上100000ppm以下の前記分解性架橋剤及び0ppm以上1000ppm以下の難分解性架橋剤による架橋単位を有することができる。
- [0014] また、本明細書の開示によれば、本明細書に開示される水系ゲル化剤を含有する、炭化水素掘削用組成物も提供される。
- [0015] また、本明細書の開示によれば、本明細書に開示される水系ゲル化剤を含む水系分散液を、70℃以上の温度及び／又はpH8以上でゲル化させる工程を備える、水系ゲル化剤の使用方法も提供される。
- [0016] さらに、本明細書の開示によれば、炭化水素の坑井において、プロパントを含む水系ゲル化剤の水系分散液を前記所定の温度条件下でゲル化させる工程、を備え、前記ゲル化により前記坑井又はその近傍に亀裂を形成するとともに前記プロパントを前記亀裂に配置する、炭化水素の回収方法も提供され

る。

[0017] 以下、本開示の代表的かつ非限定的な形態について、詳細に説明する。この詳細な説明は、本発明の好ましい例を実施するための詳細を当業者に示すことを単純に意図しており、本開示の範囲を限定することを意図したものではない。また、以下に開示される追加的な特徴ならびに発明は、さらに改善された水系ゲル化剤及びその利用を提供するために、他の特徴や発明とは別に、又は共に用いることができる。

[0018] また、以下の詳細な説明で開示される特徴や工程の組み合わせは、最も広い意味において本開示を実施する際に必須のものではなく、特に本開示の代表的な形態を説明するためにのみ記載されるものである。さらに、上記及び下記の代表的な具体例の様々な特徴、ならびに、独立及び従属クレームに記載されるものの様々な特徴は、本開示の追加的かつ有用な実施形態を提供するにあたって、ここに記載される具体例のとおり、あるいは列挙された順番のとおり組み合わせなければならないものではない。

[0019] 本明細書及び／又はクレームに記載された全ての特徴は、実施例及び／又はクレームに記載された特徴の構成とは別に、出願当初の開示ならびにクレームされた特定事項に対する限定として、個別に、かつ互いに独立して開示されることを意図するものである。さらに、全ての数値範囲及びグループ又は集団に関する記載は、出願当初の開示ならびにクレームされた特定事項に対する限定として、それらの中間の構成を開示する意図を持ってなされている。

発明を実施するための形態

[0020] 本明細書の開示は、所望の環境下で優れた増粘性を発揮する水系ゲル化剤及びその利用に関する。本明細書に開示される水系ゲル化剤（以下、単に、本ゲル化剤ともいう。）は、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体を含有し、これらの架橋重合体の少なくとも一方の架橋重合体が、所定の条件が付与されるとその少なくとも一部が分解する分解性架橋剤による架橋単位を有している。各架橋重合体は、分解性架橋剤分解前であってゲル化前

においては、概して水不溶性であり、乾燥状態ではそれぞれ粉状であり、各種形状の粒子形態を呈しうる。

[0021] 本ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体の少なくとも一方の架橋重合体が、所定の温度条件及び／又は所定のpH条件が付与されると分解する分解性架橋剤による架橋単位を含む。このため、前記所定の条件が付与されると、分解性架橋剤の少なくとも一部が分解して架橋度が低下する。これにより、本ゲル化剤が膨潤し、本ゲル化剤を含む水系媒体を増粘することができる。本ゲル化剤は、このようにして、所定の温度条件及び／又は所定のpH条件で良好な増粘性を発揮できる。たとえば、所定温度条件を70℃以上の高温とすることで、炭化水素坑井等においてあり得る高温環境下で良好な増粘性を発揮させるようにすることができる。また、所定pH条件をpH10以上とすることで、炭化水素坑井等においてあり得るアルカリ環境下で良好な増粘性を発揮させるようにすることができる。

[0022] また、本ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含む。このため、分解性架橋剤の少なくとも一部が分解後において、架橋度の低下との相乗効果によって極めて高い増粘性を発揮できる。さらに、本ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含むため、高塩濃度環境下において所定の温度条件及び／又はpH条件が付与されても、高い増粘性を発揮できる。このため、本ゲル化剤によって得られるゲルは、耐熱性のほか、耐塩性に優れるものとなっている。以上のことから、本ゲル化剤は、水圧破碎工法で用いる仕上流体等の炭化水素掘削用組成物に好適である。以下、本明細書の開示に関する各種実施形態について詳細に説明する。

[0023] (水系ゲル化剤)

(アニオン性架橋重合体)

本ゲル化剤は、1種又は2種以上のアニオン性架橋重合体を含むことができる。アニオン架橋重合体は、アニオン性基を有する構造単位を有している。

- [0024] アニオン性基を有する構造単位におけるアニオン性基は、カルボキシル（又はカルボン酸塩）基、スルホン酸（又はスルホン酸塩）基、硫酸（又は硫酸塩）基、亜リン酸（又は亜リン酸塩）基、リン酸（又はリン酸塩）基などを包含するが、これらに限定されない。アニオン性基は、1種又は2種以上を適宜選択することができる。耐塩性の観点からは、アニオン性基として、スルホン酸基を用いることが好ましい。なお、塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。
- [0025] アニオン性基を有する構造単位は、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸系単位、アクリルアミド系単位、スチレン系単位、ビニル系単位、アリル系単位などが挙げられる。
- [0026] こうしたアニオン性基含有構造単位に対応する構成単量体としては、上記のアニオン性基を有し重合可能な単量体であればよく、特に限定されない。スルホン酸基を有する単量体としては、例えば、アクリルアミドプロピルスルホン酸類（又はその塩類）、アリルスルホン酸類（又はその塩類）、スチレンスルホン酸類（又はその塩類）、ビニルスルホン酸類（又はその塩類）等が挙げられる。より具体的には、例えば、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（塩）、3-アリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸（塩）、スチレンスルホン酸（塩）、 α -メチルスチレンスルホン酸（塩）、ビニルスルホン酸（塩）、アリルスルホン酸（塩）等が挙げられる。
- [0027] カルボン酸基を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸類、マレイン酸類（又はその無水物）、フマル酸、イタコン酸、及びこれらの塩類を用いることができる。より具体的には、（メタ）アクリル酸である。
- [0028] アニオン性架橋重合体は、こうしたアニオン性構造単位その他、少なくとも1種の他の構造単位を備えていてもよい。他の構造単位は、アニオン性基及びカチオン性基をいずれも有しない単位、典型的には、ノニオン系構造単位であることが好ましい。かかる他の構造単位に対応する他の単量体としては

、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、（メタ）アクリロニトリル類、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル類、アクリルアミド系単量体、スチレン類体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類等が挙げられる。こうした他の単量体としては、好ましくはアクリルアミドなどのアクリルアミド類が挙げられる。なお、ここでいう他の構造単位及び他の単量体には、後述する架橋単位及び架橋剤を含まない。

[0029] アニオン性架橋重合体におけるアニオン性構造単位の割合、換言すれば、本重合体におけるアニオン性の構成単量体の割合は、アニオン性単量体及びその他の単量体の合計モル数に対するアニオン性単量体の割合として特定することができる。当該割合は、特に限定されない。好ましくは、前記合計モル数を基準とすると、1モル%以上70モル%以下であることが好ましい。1モル%未満であると、増粘性を十分付与することができず、70モル%を超えると、カチオン性架橋重合体と混合した際の溶解性が不十分となるためである。より好ましくは、4モル%以上60モル%以下であり、さらに好ましくは、5モル%以上30モル%以下であり、一層好ましくは5モル%以上10モル%以下である。

[0030] また、共重合可能な他の単量体は、前記合計モル数を基準とするとき、30モル%以上99モル%以下であることが好ましい。より好ましくは40モル%以上96モル%以下であり、さらに好ましくは70モル%以上95モル%以下であり、一層好ましくは、90モル%以上95モル%以下である。

[0031] アニオン性架橋重合体は、こうしたアニオン性構造単位を含む鎖状構造を有し、さらに、架橋単位を有することができる。架橋単位は、概して、架橋性単量体や架橋性オリゴマー等である架橋剤によって構築されている。架橋単位を構築する架橋剤は、2価性又は3価性以上であってもよい。アニオン性架橋重合体における架橋単位については、後段で詳述する。

[0032] （カチオン性架橋重合体）

本ゲル化剤は、1種又は2種以上のカチオン性架橋重合体を含むことがで

きる。カチオン性架橋重合体は、カチオン性構造単位を含む鎖状構造を有している。

[0033] カチオン性基を有する構造単位におけるカチオン性基は、特に限定されないが、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン及びそれらの塩、第四級アンモニウム塩が挙げられる。カチオン性基は、1種又は2種以上を適宜選択することができる。カチオン性基としては、第4級アンモニウム塩を用いることが好ましい。なお、塩としては、塩素、臭素等のハロゲン、スルホン酸、リン酸等が挙げられる。

[0034] カチオン性基を有する構造単位は、特に限定されないが、(メタ)アクリル酸系単位、(メタ)アリロイルオキシ系単位、(メタ)アクリルアミド系単位、スチレン系単位、ビニル系単位、アリル系単位等が挙げられる。加水分解に対する安定性を考慮すると、(メタ)アクリル酸系単位及び(メタ)アリロイルオキシ系単位などのエステル系単位でないことが好ましく、アリル系単位及び(メタ)アクリルアミド系単位が好ましく、より好ましくは、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体である(メタ)アクリルアミド系単位である。(メタ)アクリルアミド誘導体としては、たとえば、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のN-アルキル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0035] こうしたカチオン性構造単位に対応する構成単量体としては、上記のカチオン性基を有し重合可能な単量体であればよく、特に限定されない。例えば、アリル系単量体としては、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DA-DMAC)、ジアリルジメチルアンモニウムブロミド、ジアリルジメチルアンモニウムスルフェート、ジアリルジメチルアンモニウムホスフェート、ジメタリルジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジエチルアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジ(ベーターヒドロキシエチル)アンモニウムクロリド、ジアリルジ(ベーターエトキシエチル)アンモニウムクロリド等及びこれらの塩類が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸系単量体と

しては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、及び7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート及びこれらの塩類が挙げられる。(メタ)アクリルアミド系単量体としては、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、N, N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及びその塩類が挙げられる。アクリロキシ系単量体としては、2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。好ましくは、DADMAC、2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドが挙げられる。

[0036] カチオン性架橋重合体は、こうしたカチオン性構造単位その他、少なくとも1種の他の構造単位を備えていてもよい。他の構造単位及び対応する他の単量体は、アニオン性架橋重合体におけるのと同義であり、アニオン性架橋重合体における実施態様をカチオン性架橋重合体にも適用できる。

[0037] カチオン性架橋重合体におけるカチオン性構造単位の割合、換言すれば、本重合体におけるカチオン性の構成単量体の割合は、カチオン性単量体及びその他の単量体の合計モル数に対するカチオン性単量体の割合として特定することができる。当該割合は、特に限定されない。好ましくは、前記合計モル数を基準とすると、1モル%以上30モル%以下であることが好ましい。1モル%未満であると、増粘性を十分付与することができず、30モル%を超えると、アニオン性架橋重合体と混合した際の溶解性が不十分となるためである。より好ましくは、2モル%以上30モル%以下であり、さらに好ましくは、3モル%以上30モル%以下であり、一層好ましくは2モル%以上20モル%以下であり、一層好ましくは4モル%以上20モル%以下である。

[0038] また、共重合可能な他の単量体は、前記合計モル数を基準とするとき、70モル%以上99モル%以下であることが好ましく、より好ましくは70モル%以上98モル%以下であり、70モル%以上97モル%以下であり、一

層好ましくは80モル%以上98モル%以下であり、より一層好ましくは80モル%以上96モル%以下である。

[0039] (架橋単位)

本ゲル化剤のカチオン性架橋重合体及びアニオン性架橋重合体は、それぞれ既述のように固有の鎖状構造を有するほか、これらの鎖状構造を架橋する架橋単位を有している。

本ゲル化剤を構成するカチオン性架橋重合体及びアニオン性架橋重合体は、それぞれ分解性架橋剤及び／又は難分解性架橋剤による架橋単位を有することができる。すなわち、各架橋性重合体は、分解性架橋剤による分解性架橋単位及び／又は難分解性架橋剤による難分解性架橋単位を有することができ、少なくともいずれかの架橋単位を有して架橋性重合体となっていればよい。

[0040] さらに、本ゲル化剤のカチオン性架橋重合体及びアニオン性架橋重合体の少なくとも一方の架橋重合体が分解性架橋剤による分解性架橋単位を有していればよい。すなわち、カチオン性架橋重合体のみににおいて分解性架橋単位を有していてもよいし、アニオン性架橋重合体のみににおいて分解性架橋単位を有していてもよいし、双方の架橋重合体において分解性架橋単位を有していてもよい。本ゲル化剤において、分解性架橋剤による分解性架橋単位を分解させることにより、その架橋重合体の架橋度を低下させて本ゲル化剤を膨潤させることができる。また、分解性架橋単位を分解させることで、その架橋重合体の平均粒子径を増大させることができる。

[0041] なお、本ゲル化剤は、いずれか一方の架橋重合体において架橋度が低下することで、本ゲル化剤としての全体としての架橋構造が低減するため、十分に増粘することができる。また、本ゲル化剤は、カチオン性架橋重合体とアニオン性架橋重合体がイオンコンプレックスを形成することによる増粘効果も示す。このため、一方の架橋重合体の架橋度低下でも、十分に増粘できる。

[0042] 分解性架橋剤を用いること、さらには、これに組み合わせて難分解性架橋

剤を用いることで、本ゲル化剤のゲル化能を調節して意図した環境下での増粘性を容易に得ることができる。

[0043] (分解性架橋剤)

分解性架橋剤は、所定の（分解）条件が付与されると、重合体においてそれ自身に由来する架橋単位が分解されて、架橋重合体の架橋度の減少に寄与できる架橋剤である。より具体的には、架橋剤自体が、所定の条件が付与されるとその少なくとも一部が分解する架橋剤や、所定の条件が付与されると当該分解性架橋剤による架橋単位の少なくとも一部が分解することで膨潤等の物性変化を開始させることができる架橋剤が挙げられる。ここで、所定の条件とは、温度条件及び／又は所定のpH条件とすることができる。すなわち、所定の条件は、温度条件のみであってもよいし、pH条件のみであってもよいし、温度条件とpH条件との組合せであってもよい。このほか、分解性架橋剤は、分解速度や分解程度等が異なってもよい。分解性架橋剤は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。ほぼ同様の分解条件、分解速度及び分解程度の分解性架橋剤を2種類以上組み合わせることもできるし、分解条件、分解速度及び分解程度のうち1種又は2種以上が異なる分解性架橋剤を2種類以上組み合わせてもよい。

[0044] 本明細書において、所定の温度条件とは、概して本ゲル化剤のゲル化を意図する環境温度であることが好ましい。例示であって限定するものではないが、70℃以上であることが好ましい。より好ましくは75℃以上であり、さらに好ましくは80℃以上であり、一層好ましくは90℃以上である。また、上限は、170℃以下であることが好ましく、より好ましくは150℃以下であり、さらに好ましくは130℃以下であり、一層好ましくは120℃以下である。したがって、70℃以上170℃以下であることが好ましく、75℃以上150℃以下であることがより好ましく、80℃以上130℃以下であることがさらに好ましく、90℃以上120℃以下であることが一層好ましい。また、例えば、本ゲル化剤を水圧破碎工法に適用する場合においては、所定の温度条件として、例えば、90℃以上とすることが好ましい。

。

[0045] 本明細書において、所定のpH条件とは、概して本ゲル化剤のゲル化を意図する環境のpHであることが好ましい。例示であって限定するものではないが、pH8以上であることが好ましく、より好ましくはpH8.5以上であり、さらに好ましくはpH9以上であり、一層好ましくはpH9.5以上である。水圧破碎工法に本ゲル化剤を適用する場合には、所定のpH条件として、例えば、pH10以上であることが好ましく、より好ましくはpH11以上である。

[0046] 分解性架橋剤としては、特に限定されないで、意図した所定の条件下で分解挙動を呈するものであればよい。当業者であれば、公知の架橋剤から、分解温度及び／又は分解pH等のほか、分解速度や分解程度に応じて適宜選択して用いることができる。なお、公知の架橋剤の分解温度や分解pHなどの分解条件は、例えば、所定温度やpH条件下で処理した後のNMR、IR等の各種分析により確認したり、公知の架橋剤を用いて架橋重合体を合成して、種々の分解条件を付与した場合の、架橋度の低下を重合体の物性変化を評価することなどによって選択することができる。また、架橋剤の分解速度や分解程度なども同様にして確認することができる。

[0047] 分解性架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールジ（トリ）（テトラ）（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート等のエステル結合を有する多官能化合物が挙げられる。好ましくは、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのジ、トリ及びテトラ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0048] 分解性架橋剤の含有量は特に限定しないが、重合体の構成単量体の総質量に対して、10ppm以上100000ppm以下含んでいることが好まし

い。10ppm未満であると、初期の分散性（溶解性）が低下する傾向があり、100000ppmを超えると、増粘性が発現されるまでに時間を要することがあるからである。さらに好ましくは100ppm以上50000ppm以下であり、一層好ましくは1000ppm以上30000ppm以下であり、さらに好ましくは3000ppm以上10000ppm以下であり、一層好ましくは3000ppm以上5000ppm以下である。

[0049] （難分解性架橋剤）

難分解性架橋剤は、本ゲル化剤に用いられる分解性架橋剤に関する所定の分解条件において、重合体においてそれ自身に由来する架橋単位を実質的に維持して架橋重合体の架橋度の維持に寄与できる架橋剤である。より具体的には、架橋剤自体が、分解性架橋剤の分解条件が付与されても実質的に分解しない架橋剤や、分解性架橋剤の分解条件が付与されても当該分解性架橋剤による架橋単位を実質的に維持して膨潤等の物性変化を生じさせない架橋剤が挙げられる。難分解性架橋剤は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0050] 難分解性架橋剤としては、概して、難分解性である従来公知の架橋剤を用いることができる。例えば、N，N′－メチレンビスアクリルアミド、N，N′－エチレンビスアクリルアミド、N，N′－（1，2－ジヒドロキシエチレン）ビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ジビニルスルホン、ジエチレングリコールジアリルエーテル等が挙げられる。好ましくは、メチレンビスアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、N，N′－（1，2－ジヒドロキシエチレン）ビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンであり、より好ましくは、メチレンビスアクリルアミドである。

[0051] 難分解性架橋剤は、その含有量は特に限定しないが、構成単量体の総質量に対して、0ppm以上1000ppm以下含んでいることが好ましい。1000ppmを超えると重合体が膨潤し難く、ゲル化を発揮する機能が低下する傾向があるためである。より好ましくは500ppm以下である。さら

に好ましくは30ppm以上200ppm以下であり、一層好ましくは50ppm以上200ppm以下である。

[0052] また、難分解性架橋剤は、分解性架橋剤の全質量に対して0質量%以上20質量%以下含んでいることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以上10質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以上5質量%以下である。

[0053] 本ゲル化剤は、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含有するが、これらの比率は特に限定されない。好ましくは、アニオン性架橋重合体の固形分100質量部に対してカチオン性架橋重合体の固形分を10質量部以上1000質量部以下含有する。この範囲であると、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体の組合せによる相乗効果によって、高温下でも増粘性を向上させることができる。さらに、アルカリ条件下で効果的に増粘性を向上させることができる。上記範囲内であれば、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを組み合わせる用いることによる増粘性への相乗的な効果を得ることができる。より好ましくは、前記固形分100質量部に対してカチオン性架橋重合体の固形分を50質量部以上500質量部以下含むことができる。より好ましくは、前記固形分100質量部に対して、カチオン性架橋重合体の固形分を100質量部以上200質量部以下含有する。

[0054] また、本ゲル化剤において、分解性架橋剤を含む架橋重合体（カチオン性架橋重合体及び／又はアニオン性架橋重合体）は、分解性架橋剤が分解する前の状態におけるその平均粒子径は、特に限定しないが、1 μ m以上200 μ m以下であることが好ましい。1 μ m未満であると粉立ちが多く作業上扱いが困難となり、200 μ mを超えると溶解性が低くなるからである。より好ましくは10 μ m以上180 μ m以下であり、さらに好ましくは10 μ m以上100 μ m以下である。一層好ましくは20 μ m以上50 μ m以下である。なお、本明細書において、平均粒子径は、体積平均粒子径であり、レーザー回折法及び当該方法と同等の平均粒子径の測定方法によって測定することができる。

[0055] (水系ゲル化剤の製造)

こうしたアニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とは、いずれも当業者に周知の方法で製造することができる。重合方法は特に限定されないで、熱重合及び光重合又はこれらの併用等いずれの態様であってもよい。具体的には、エマルション重合、UV重合、ゲル重合、水溶液重合、マイクロエマルション重合、逆相エマルション重合、バルク重合等を適宜用いることができる。すなわち、既述のアニオン性重合性モノマー等と分解性架橋剤及び／又は難分解性架橋剤を用いて重合させることによりアニオン性架橋重合体を得る。また、同様に、既述のカチオン性重合性モノマー等と分解性架橋剤及び／又は難分解性架橋剤を用いて重合させることによりアニオン性架橋重合体を得る。

[0056] 熱重合の場合、重合開始剤としては、アゾ系化合物、有機過酸化物、無機過酸化物等の公知の重合開始剤を用いることができるが、公知の酸化剤及び還元剤からなるレドックス重合開始剤が好ましい。またレドックス重合開始剤の代わりに、光重合開始剤を含有させた単量体水溶液に紫外線等の活性エネルギー線を照射してラジカル重合させてもよい。重合開始剤の具体例としては、過硫酸ナトリウムや過硫酸カリウム等の過硫酸アルカリ金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。このとき、遷移金属塩や亜硫酸水素塩、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)、アミン化合物等のレドックス形成用の還元剤を併用することが好ましい。重合開始剤の量は、使用する重合開始剤の種類や目的とする重合体の組成、重合度、粘度などに応じて適宜調整される。

[0057] 例えば、重合反応で好ましい重合開始温度及び重合到達温度は特に限定しないが、例えば、重合開始温度は0～30℃であることが好ましく、より好

ましくは5～25℃であり、さらに好ましくは10～20℃である。また、重合到達温度は55～75℃であることが好ましい。重合到達温度は、分解性架橋剤の分解温度及び分解率を考慮して設定することができる。

[0058] 重合反応後、重合体粒子が分散した液を得ることができる。この分散液から吸引ろ過等で溶媒を除去後、大過剰のエタノール等で洗浄し、適宜乾燥して各種架橋体重合体（粒子）を得ることができる。

[0059] こうして製造したアニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体を、適宜組み合わせることにより、本ゲル化剤を得ることができる。

[0060] 以上説明した本ゲル化剤は、分解性架橋剤の少なくとも一部が分解する分解条件下において、分解性架橋剤が分解し、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体の少なくとも一方の架橋度が低下する。少なくとも一方の重合体の架橋構造が緩んだ結果、重合体が膨潤してゲル化し、増粘する。なお、ここで付与される分解条件については、既に説明した所定の温度条件及び／又は所定のpH条件が適用される。

[0061] 本ゲル化剤によれば、既述の所定の分解条件、すなわち、70℃以上の高温条件及び／又はpH8以上のpH条件が付与されても、当該条件下で増粘することができる。このため、こうした環境条件下でも良好な増粘性を発揮できるとともに、増粘前においては、溶解性や流動性に優れるゲル化剤となっている。特に、90℃以上の温度条件下であっても、当該条件下で良好な増粘性を維持することができる。したがって、炭化水素坑井などの過酷な環境下での使用に適している。

[0062] また、本ゲル化剤は、高塩濃度下においても、良好な増粘性を発揮できる。この点においても、炭化水素坑井などの過酷な環境下での使用に適している。例えば、塩濃度としては、1質量%であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上である。なお、塩としては、無機塩であっても有機塩であってもよいが、典型的には、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属やカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、さらにはマンガン、鉄、銅、亜鉛等の遷移金属等の各種の金

属の無機塩類が挙げられる。

[0063] 本ゲル化剤は、また、耐熱性に優れるゲルを生成することができる。この点においても、炭化水素坑井などの過酷な環境下での使用に適している。本ゲル化剤は、例えば、純水下での最大粘度（90℃）が1000 mPa・s以上であることが好ましく、より好ましくは2000 mPa・s以上であり、さらに好ましくは3000 mPa・s以上である。ここで最大粘度は、100 gの純水に0.3 gのゲル化剤を加えてスターラーで攪拌（500 rpm、5分）して得た分散液に、48% NaOH水溶液を加えてpH 11に調製後、90℃に加熱し90℃に保温しつつ、30、60、120、180及び360分経過後に、液温25℃にて、JIS Z 8803「9 単一円筒形回転粘度計による粘度測定方法」に準拠し、B型粘度計（60 rpm）により粘度測定を行い、得られた最大値を最大粘度とする。

[0064] また、本ゲル化剤は、上記最大粘度に達する時間が60分以内であることが好ましい。より好ましくは45分以下であり、さらに好ましくは30分以内である。

[0065] また、本ゲル化剤は、粘度保持率（90℃、12時間）が85%以上であることが好ましい。より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。また、粘度保持率（150℃、12時間）が40%以上であることも好ましく、より好ましくは50%以上である。なお、粘度保持率は、上記のようにして最大粘度を測定した溶液（90℃に保持して最大粘度に到達した溶液）を90℃、12時間又はオートクレーブ内で150℃、12時間後の粘度を液温25℃にてB型粘度計（60 rpm）により測定し、使用した溶液の最大粘度に対する割合を保持率とする。

[0066] また、本ゲル化剤は、耐塩性に優れるゲルを生成することができる。本ゲル化剤は、1質量% NaCl水溶液下において、液温25℃にてB型粘度計（60 rpm）による最大粘度が350 mPa・s以上であることが好ましく、400 mPa・s以上であることがより好ましく、500 mPa・s以上であることがさらに好ましく、600 mPa・s以上であることがであり

、さらに好ましくは700 mPa・s以上である。また、800 mPa・s以上であってもよく、900 mPa・s以上であってもよい。

[0067] また、本ゲル化剤は、10質量%CaCl₂水溶液下において、液温25℃にてB型粘度計による最大粘度が250 mPa・s以上であることが好ましく、300 mPa・s以上であることがより好ましく、400 mPa・s以上であることがさらに好ましく、500 mPa・s以上であることがであり、さらに好ましくは600 mPa・s以上である。また、700 mPa・s以上、800 mPa・s以上であってもよい。

[0068] 1質量%NaCl水溶液下及び10質量%CaCl₂水溶液下の本ゲル化剤の最大粘度は、上記した純水下での最大粘度において、純水に替えてこれらの溶液をそれぞれ用いる以外は、同様に操作して測定することができる。

[0069] 本ゲル化剤は、以上説明したアニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体を含んでいる限り、各種形態を採ることができる。例えば、既述したように、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体はいずれも固形の粒子形態を採ることができる。この場合、水系ゲル化剤は、粒子の混合物（粉状）であるほか、当該混合物をビーズ状等の所定の三次元形状に成形した成形体、あるいはこれら粒子が適当な水系溶媒などの溶媒に分散された分散液、これら粒子が適当な溶媒に懸濁された懸濁液の形態を採ることができる。本ゲル化剤は、また、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体は、適当な溶媒に溶解した溶液の形態を採ることができる。

[0070] 本ゲル化剤は、また、使用時に混合できるようなキットの形態であってもよい。すなわち、アニオン系架橋重合体とカチオン性架橋重合体とをそれぞれ別個にあるいは容易に混合可能に包装された形態であってもよい。この場合、アニオン系架橋重合体及びカチオン系架橋重合体は、それぞれ、独立して、粉状、成形体、分散液、懸濁液及び溶液のいずれかの形態を採ることができる。

[0071] 本ゲル化剤には、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体のほか、適宜公知の各種添加剤を含んでいてもよい。こうした添加剤は、水系ゲル

化剤の用途に応じて適宜特に限定されない。たとえば、シェールガスなどの炭化水素の回収のための水圧破碎工法で用いる圧入液体に含まれうる無機塩、有機塩、界面活性剤、酸化防止剤、殺菌剤、防食剤などの添加剤を適宜 1 種又は 2 種以上予め含むこともできる。

[0072] (水系ゲル化剤の使用)

本ゲル化剤は、各種工業製品の粘度調整、増粘及びゲル化等に利用できる。適用対象は特に限定されないで、公知のゲル化剤又は増粘剤の適用対象に適用できる。典型的には、化粧品等のビューティケア製品、日用品、インキや塗料等の着色用組成物、掘削・坑井仕上液体等の土木用薬剤等が挙げられる。本ゲル化剤を各種用途に適用する場合、例えば、本ゲル化剤の使用方法は、本ゲル化剤を含む水系分散液を、所定の温度条件及び／又は所定の pH 条件でゲル化させる工程を備えることができる。なお、所定の温度条件及び／又は pH 条件は、既に説明した条件を適用できる。例えば、70℃以上の温度及び／又は pH 8 以上でゲル化させる工程を備えることができる。好ましくは、80℃以上、より好ましくは90℃以上、さらに好ましくは95℃以上の温度であり、また、好ましくは pH 8.5 以上、より好ましくは9以上、さらに好ましくは9.5 以上、一層好ましくは10 以上、より一層好ましくは11 以上である。

[0073] 本ゲル化剤は、水圧破碎工法における炭化水素掘削用組成物ないし仕上流体（圧入流体）に適用されるとき、坑井内で生じうる温度条件及びアルカリ条件下で増粘するため好適である。また、本ゲル化剤は、坑井内で生じうる高濃度塩条件下でも増粘する点からも、水圧破碎工法用の流体として好適である。

[0074] 本明細書によれば、本ゲル化剤を含有する、水圧破碎工法に用いる炭化水素掘削用組成物、仕上流体、仕上流体の調製方法及びその利用方法も提供される。炭化水素掘削用組成物は、仕上流体に含まれうる各種成分を 1 又は 2 以上含むことができる。仕上流体は、ゲル化剤のほか、例えば、必要に応じて無機塩、界面活性剤、酸化防止剤、殺菌剤、防食剤などの添加剤を併用す

ることができる。例えば、炭酸ソーダ、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、硫酸ソーダ、硫酸アンモニウムなどの無機塩、酢酸ソーダ、乳酸ソーダなどの有機酸塩、ポリエチレンオキシド、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ジオクチルスルホコハク酸ソーダなどの界面活性剤、ヒドロキノン、カテコール、グアニジン硫酸塩、チオ尿素などの安定剤（酸化防止剤）等を含むことができる。

[0075] 仕上流体の調製方法、坑井へ注入方法等、水圧破碎工法への適用は、適宜従来公知の方法を利用することができる。例えば、本ゲル化剤を用いる場合、本ゲル化剤を、坑井内で、既に説明した所定温度条件及び／又は所定のpH条件、例えば、70℃以上の温度及び／又はpH8以上でゲル化させる工程を備えることができる。より具体的には、ガス又は液体の形態である炭化水素の回収方法として、炭化水素の坑井において、プロパントを含む水系ゲル化剤の水系分散液を、坑井内環境に対応する分解条件下、例えば、既に説明した所定の温度条件下及び／又は所定のpH条件下でゲル化させる工程、を備えることができる。この工程を備えることにより、本ゲル化剤のゲル化により炭化水素の坑井又はその近傍に亀裂を形成するとともにプロパントを亀裂に配置することができる。なお、プロパントとしては公知のプロパントを適宜用いることができる。

実施例

[0076] 以下、本明細書の開示を具現化した具体例について説明するが、以下の実施例は本明細書の開示を限定するものではない。なお、以下の実施例の比率表示（部、%、ppm等）は、いずれも質量基準であり、例えば、「部」は「質量部」を意味し、「%」は、「質量%」を意味するものとする。

実施例 1

[0077] （アニオン性架橋重合体の合成）

（1：懸濁重合法による合成例）

（1）ピッチドパドル型攪拌翼と2本の垂直バッフルからなる攪拌機構を備え、さらに、温度計、還流冷却器及び窒素導入管を備えた重合反応器に、n

ーヘプタン100部及びポリグリセリン脂肪酸エステル（坂本薬品工業社製CRS-75）0.8部を仕込んだ。

（2）一方、別の反応器に、40%アクリルアミド（AMD）水溶液360部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（ATBS）36部、ポリエチレングリコールジアクリレート（東亜合成株式会社製アロニックスM-243L）平均分子量425L）0.5部（単官能ビニル系単量体100モルに対して0.05モルに相当）、0.1%エチレンビスアクリルアミド（EBAM）水溶液9.6部（単官能ビニル系単量体100モルに対して0.0025モルに相当）、48%NaOH水溶液11部を仕込んで、攪拌して均一に溶解させ、ビニル系単量体混合液（水溶液）を調製した。

[0078] （3）重合反応器内に設けた攪拌翼の回転速度を調整した後、上記で得られたビニル系単量体混合液の全量を、重合反応器内に仕込んで、重合反応器内の温度を20℃に保持しながら、攪拌混合して、ビニル系単量体混合液が滴状で油相（*n*-ヘプタン相）中に分散したW/O型の分散液を調製した。また、この混合攪拌の操作中に重合反応器内に窒素ガスを吹き込んで重合反応器内を酸素を除去した。

[0079] （4）ビニル系単量体の仕込みから30分経過後に、クメンハイドロパーオキサイド（酸化剤）の80%溶液（日本油脂株式会社製パークミルH80、芳香族炭化水素希釈品）0.07部を*n*-ヘプタン7部で希釈した溶液を重合反応器に仕込むとともに、ハイドロサルファイトナトリウム（還元剤）0.16部をイオン交換水1.6部に溶解した溶液を添加した。添加後、重合反応器内の温度が直ちに上昇し、重合が開始した。重合反応器内温度は数分でピーク温度（63℃）に達し、その後、降下した。重合反応器内の反応液を室温まで冷却して、アニオン性架橋重合体粒子（A-1）の分散液を得た。

[0080] （5）（4）で得られた分散液を吸引ろ過で溶媒除去後、大過剰のエタノールで洗浄し、温風乾燥機（80℃）で一晩乾燥することにより、アニオン性架橋重合体粒子（A-1）を得た。得られたアニオン性架橋重合体粒子（A

－ 1) 0.02 g を秤量し、CRS－75 を 0.5 質量%含有するヘプタン溶液 20 g を加え、十分に降り混ぜて均一に分散させた。これを試料とし、レーザー回折散乱式粒度分布計（日機装社製、MT－3300II）により平均粒子径を測定した結果、 $33\text{ }\mu\text{m}$ （体積基準、メジアン径）の値が得られた。

[0081] 表 1 中に記載のモノマー種（AA:アクリル酸）、モノマー組成、架橋剤使用量を使用した以外は A－1 と同様に操作して、A－2～10 のアニオン性架橋重合体粒子を得た。

[0082] （2：UV 重合法による合成例）

40%アクリルアミド（AMD）水溶液 360 部、2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸（ATBS）36 部、ポリエチレングリコールジアクリレート 0.5 部（単官能ビニル系単量体 100 モルに対して 0.05 モルに相当）、0.1%エチレンビスアクリルアミド（EBAM）水溶液 0.1 部（単官能ビニル系単量体 100 モルに対して 0.001 モルに相当）、48%NaOH 水溶液 11 部を仕込んで、攪拌して均一に溶解した。この溶液に光開始剤として V－50（Wako 株式会社製）を 0.1 g 加えて、開始温度 25℃、 $0.6\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照度で 2 時間重合した。

[0083] 重合したゲル物を乾燥後、粉碎、篩分して、平均粒径 $31\text{ }\mu\text{m}$ のアニオン性架橋重合体粒子（A－11）を得た。記載の粉碎・篩分条件を変更した以外は A－11 と同様にしてアニオン性架橋重合体粒子（A－12、13）を得た。

[0084]

[表1]

コード	重合法	モノマー 質量部			分解性架橋剤	難分解性架橋剤	粒径 μ m
		ATBS	AMD	AA	wtppm M-243L	wtppm EBAM	
A-1	懸濁 重合	8	92		3000	50	33
A-2		4	96				32
A-3		26	74				28
A-4		58	42				29
A-5			80	20			31
A-6		8	92			0	33
A-7						100	32
A-8						200	31
A-9					5000	32	
A-10					10000	28	
A-11	UV 重合				3000	50	31
A-12							52
A-13							195

[0085] (カチオン性架橋重合体の合成)

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (ATBS) を、3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド (DMAPAA-Q) に変更し、アンモニア水による中和をしたこと以外は、懸濁重合法による合成例 (アニオン性架橋重合体) と同様の操作を行い、平均粒子径 $32\mu\text{m}$ のカチオン性重合体粒子 (C-1) を得た。表2中に記載のモノマー種 (DAC: 2-(アクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド)、モノマー組成、架橋剤使用量等を用いる以外はC-1と同様に操作して、C-2～5のカチオン性架橋重合体粒子を得た。

[0086] [表2]

コード	モノマー mol%			分解性架橋剤	難分解性架橋剤	粒径 μm
	DMAPAA-Q	DAC	AMD	wtpm M-243L	wtpm EBAM	
C-1	8		92	3000	50	32
C-2	2		98			28
C-3	4		96			33
C-4	13		87			31
C-5		8	92			30

実施例 2

[0087] (重合体の評価)

実施例1で合成した各種重合体を表3に示す質量比で組み合わせ、実施例1～20のゲル化剤 (重合体組成物) 及び比較例1～6のゲル化剤 (重合体組成物又は単剤) を調製した。これらの各種ゲル化剤につき、以下の項目

に関して評価を行った。結果を表3に示す。

[0088] (1) 初期粘度

100 gの純水に0.3 gのゲル化剤を加え、スターラーで攪拌した(500 rpm、5分)して得た分散液を、液温25℃に調整し、B型粘度計(60 rpm)を用いて測定した際の粘度を初期粘度とした。

[0089] (2) 最大粘度

100 gの純水、1% NaCl水溶液、10% CaCl₂水溶液それぞれに0.3 gのゲル化剤を加えた。スターラーで攪拌(500 rpm、5分)して得た分散液に、48% NaOH水溶液を加えてpH11に調製後、90℃に加熱して30、60、120、180及び360分経過後に液温25℃にて粘度測定(B型粘度計(60 rpm))を行い、最大値を最大粘度とした。なお、純水中での最大粘度までの時間を最大粘度までの時間を測定した。

[0090] (3) 保持率

(2)で最大粘度に達した溶液(純水)を90℃、12時間又はオートクレーブ内で150℃、12時間後の粘度を測定(B型粘度計(60 rpm))し、その際の最大粘度に対する割合を保持率とした。

[0091]

[表3]

	重合体の組み合わせ			初期粘度 (mPa·s)	最大粘度(mPa·s)			最大粘度 までの時間 (min)	12時間粘度 保持率(%)	
	アニオンホ [®] リマー(A)	カチオンホ [®] リマー(C)	A/C(wt/wt)		純水	1wt% NaCl水	10wt% CaCl ₂ 水		90℃	150℃
実施例1	A-1	C-1	1/1	41	3250	950	880	30	95	58
実施例2			1/5	15	1450	352	308		85	
実施例3			1/2	25	2450	750	525		92	
実施例4			2/1	24	2150	725	455		90	
実施例5	A-2		1/1	22	1250	451	317		91	
実施例6	A-3			38	2250	710	485		94	
実施例7	A-4			21	1850	615	355		88	
実施例8	A-5			39	2150	350	沈殿		90	
実施例9	A-1	C-2		13	1120	355	325		91	
実施例10		C-3		29	2150	785	765		93	
実施例11		C-4		39	2850	854	789		94	
実施例12		C-5		35	2135	767	435		81	49
実施例13	A-6	C-1		31	1150	402	255	60	95	
実施例14	A-7			32	2580	685	495		94	
実施例15	A-8			32	1650	605	325		93	
実施例16	A-9			40	3180	909	915		93	
実施例17	A-10			33	2950	925	865		94	
実施例18	A-11			41	3250	905	850		92	
実施例19	A-12			39	3150	925	865		96	
実施例20	A-13			36	3050	905	833	180	95	
比較例1	A-1のみ	C-1のみ	1/0	12	920	285	210	30	75	
比較例2	A-2のみ			13	905	315	228		72	
比較例3			0/1	17	650	210	155		62	32
比較例4				15	623	195	143		63	
比較例5				16	608	182	173		52	23
比較例6	ゲアガムのみ			33	900	320	215		55	25

[0092] 表3に示すように、アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを組み合わせた実施例1～20のゲル化剤は、純水下での最大粘度が1000 mPa・s以上であり、さらに、2000 mPa・s以上、3000 mPa・s以上を呈するものもあった。これに対して、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体のいずれか一方のみ（比較例1～5）では、十分な粘度に到達しえず、グアガムと同等又はそれ以下の粘度しか呈し得なかった。

[0093] また、実施例1～20のゲル化剤は、1% NaCl下、10% CaCl₂下でも、比較例に比して十分に高い最大粘度を呈していた。さらに、アニオン性架橋重合体の製法は、懸濁重合でもUV重合でも同等の結果が得られることがわかった。

[0094] さらにまた、平均粒径が200 μm程度であると、最大粘度までの時間が遅延する傾向があることがわかった。実施例1～20の結果によれば、アニオン性架橋重合体及びカチオン性架橋重合体につき、平均粒径は、10 μm以上180 μm以下であることが好ましく、より好ましくは10 μm以上100 μm以下である。一層好ましくは20 μm以上50 μm以下である。

[0095] アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体との割合（固形分）については、好ましくはアニオン性架橋重合体100部に対して50部以上500部以下程度であると好ましく、より好ましくは100部以上200部以下であることがわかった。

[0096] また、アニオン性架橋重合体におけるアニオン性構造単位の比率に関し、4モル%以上70モル%以下程度であることが好ましく、より好ましくは4モル%以上60モル%以下程度、さらに好ましくは5モル%以上30モル%以下程度であり、一層好ましくは5モル%以上10モル%以下であることがわかった。さらに、アニオン性架橋重合体における分解性架橋剤の含有量は、3000 ppm程度から10000 ppm程度、の広い範囲で好ましいが、より好ましくは、3000 ppm以上5000 ppm程度であることがわかった。難分解性架橋剤については、0 ppmから500 ppm程度の広い範囲で使用可能であるが、好ましくは30 ppm以上200 ppm以下であ

り、より好ましくは50ppm以上200ppm以下程度であることがわかった。また、難分解性架橋剤は、分解性架橋剤の1%以上5%以下程度で良好な増粘性を呈することがわかった。

[0097] また、カチオン性架橋重合体におけるカチオン性構造単位の比率に関し、1モル%以上30モル%以下程度であることが好ましく、より好ましくは2モル%以上30モル%以下。さらに好ましくは3モル%以上30モル%以下であり、一層好ましくは2モル%以上20モル%以下であり、さらに一層好ましくは4モル%以上20モル%以下であることがわかった。さらに、アニオン性架橋重合体における分解性架橋剤の含有量は、3000ppm程度で十分な効果が得られることがわかった、難分解性架橋剤50ppm程度で効果が得られることがわかった。また、難分解性架橋剤は、分解性架橋剤の2%程度で良好な増粘性を呈することがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 水系ゲル化剤であって、
 アニオン性架橋重合体とカチオン性架橋重合体とを含み、
 前記アニオン性架橋重合体及び前記カチオン性架橋重合体は、少なくとも一方が分解性架橋剤による架橋単位を有する、水系ゲル化剤。
- [請求項2] 前記アニオン性架橋重合体は、アニオン性基を有する構造単位を1
 モル%以上70モル%以下含み、
 前記カチオン性架橋重合体は、カチオン性基を有する構造単位を1
 モル%以上30モル%以下含む、請求項1に記載の水系ゲル化剤。
- [請求項3] 前記アニオン性架橋重合体及び前記カチオン性架橋重合体は、それぞれ、構成単量体の総量に対して、10ppm以上100000ppm以下の前記分解性架橋剤及び0ppm以上1000ppm以下の難分解性架橋剤による架橋単位を有する、請求項1又は2に記載の水系ゲル化剤。
- [請求項4] 前記アニオン性重合体の固形分100質量部に対して前記カチオン性重合体の固形分10質量部以上1000質量部以下を含有する、請求項1～3のいずれかに記載の水系ゲル化剤。
- [請求項5] 前記アニオン性基はスルホン酸基である、請求項1～4のいずれかに記載の水系ゲル化剤。
- [請求項6] 前記カチオン性基を有する構造単位は、(メタ)アクリルアミド又はその誘導体に基づく構造単位である、請求項1～5のいずれかに記載の水系ゲル化剤。
- [請求項7] 前記アニオン性架橋重合体及び前記カチオン性架橋重合体は、平均粒子径が、いずれも1 μ m以上100 μ m以下である粒子である、請求項1～6のいずれかに記載の水系ゲル化剤。
- [請求項8] 前記分解性架橋剤は、70℃以上の温度及び／又はpH8以上で少なくとも一部が分解する、請求項1～7のいずれかに記載の水系ゲル化剤。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の水系ゲル化剤を含有する、炭化水素掘削用組成物。
- [請求項10] 水系ゲル化剤の使用方法であって、
請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の水系ゲル化剤を含む水系分散液を、
70℃以上の温度及び／又はpH8以上でゲル化させる工程、
を備える、方法。
- [請求項11] 炭化水素の回収方法であって、
前記炭化水素の坑井において、プロパントを含む、請求項 1 ～ 8 の
いずれかに記載の水系ゲル化剤の水系分散液を前記所定の温度条件下
でゲル化させる工程、
を備え、
前記ゲル化により前記坑井又はその近傍に亀裂を形成するとともに
前記プロパントを亀裂に配置する、炭化水素の回収方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, C09K8/62(2006.01)i, E21B43/16(2006.01)i, E21B43/26(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/00, C09K8/62, E21B43/16, E21B43/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-501820 A (Ciba Holding Inc.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims 2 to 4, 7, 9, 19 to 20; paragraphs [0037] to [0038], [0042]	1-10 11
Y	JP 2007-518002 A (Schlumberger Holdings Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraph [0009]	11
A	US 2009/0264325 A1 (Atkins, Jeffery M. et al.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraph [0038]	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 August 2015 (07.08.15)

Date of mailing of the international search report
01 September 2015 (01.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2015/068566

JP 2009-501820 A 2009.01.22

JP 4950991 B
US 2010/0108955 A1
WO 2007/009917 A1
EP 1904575 A1
KR 10-2008-0027822 A
CN 101283043 A
BR PI0613649 A
MX 2008000860 A
KR 10-1322386 B

JP 2007-518002 A 2007.07.05

US 2007/0167331 A1
WO 2005/068778 A1
EP 1555385 A1
CA 2548329 A
NO 20062760 A
BR PI0506602 A
MX PA06007671 A

US 2009/0264325 A1 2009.10.22

GB 2471979 A
WO 2009/131901 A1
AU 2009239550 A
CA 2721953 A
AR 73339 A
CO 6311112 A
RU 2010142193 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, C09K8/62(2006.01)i, E21B43/16(2006.01)i, E21B43/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/00, C09K8/62, E21B43/16, E21B43/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-501820 A（チバ ホールディング インコーポレーテッド） 2009.01.22 請求項2-4、7、9、19-20、段落37-38、42	1-10 11
Y	JP 2007-518002 A（シュランベルジェ、ホールディング、リミテッド）2007.07.05 段落9	11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

桜田 政美

4 Z

3 7 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2009/0264325 A1 (Atkins, Jeffery M. et al.) 2009.10.22 Paragraph 38	1-11

JP 2009-501820 A	2009. 01. 22	JP 4950991 B US 2010/0108955 A1 WO 2007/009917 A1 EP 1904575 A1 KR 10-2008-0027822 A CN 101283043 A BR PI0613649 A MX 2008000860 A KR 10-1322386 B
JP 2007-518002 A	2007. 07. 05	US 2007/0167331 A1 WO 2005/068778 A1 EP 1555385 A1 CA 2548329 A NO 20062760 A BR PI0506602 A MX PA06007671 A
US 2009/0264325 A1	2009. 10. 22	GB 2471979 A WO 2009/131901 A1 AU 2009239550 A CA 2721953 A AR 73339 A CO 6311112 A RU 2010142193 A