



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0120191
(43) 공개일자 2017년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/22 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 7/24* (2006.01)
C09K 8/32 (2006.01) *C09K 8/34* (2006.01)
B82Y 30/00 (2017.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 3/22 (2013.01)
C08J 5/005 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7029806(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년09월23일
 심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2012-7010413
 원출원일자(국제) 2010년09월23일
 심사청구일자 2015년05월11일
- (85) 번역문제출일자 2017년10월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2010/051996
- (87) 국제공개번호 WO 2011/036411
 국제공개일자 2011년03월31일
- (30) 우선권주장
 0956637 2009년09월25일 프랑스(FR)
 61/247,186 2009년09월30일 미국(US)

- (71) 출원인
아르끄마 프랑스
 프랑스 에프-92700 퐁롱브 뒤 테스티엔느 도르브 420
- (72) 발명자
코르첸코 알렉상드르
 프랑스 에프-64000 포 아브뉴 뒤 쥬네랄 드 골 44
아벨 미카엘
 프랑스 에프-64160 뷔로 알레 드 라리끄 1437
브뤼토 까뜨린
 프랑스 에프-64300 오르페즈 슈맹 에슬라야
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **시추 유체 제조를 위한 마스터배치**

(57) 요약

본 발명은 탄소 나노튜브를 포함하는 유계 마스터배치, 이의 제조 방법, 및 지하 지층 시추에 사용되는 수성 또는 유기 점탄성 유체의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 7/24 (2013.01)

C09K 8/32 (2013.01)

C09K 8/34 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

C09K 2208/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 오일, 및 평균 직경이 5 내지 30 nm 이고, 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과인 3 중량% 초과와 탄소 나노튜브를 포함하는 과립 형태의 마스터배치로서, 상기 오일이 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_6 내지 C_{26} 지방 알콜인 과립 형태의 마스터배치.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 지방 알콜이, 올레산 알콜 또는 옥틸도데카놀인 과립 형태의 마스터배치.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 오일이 실온에서 절대 점도가 0.1 cP 내지 500 cP 인 오일로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 마스터배치.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 10 내지 60 중량% 미만의 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 마스터배치.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 10 내지 55 중량% 의 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 마스터배치.

청구항 6

하기로 이루어진 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 마스터배치의 제조 방법:

- (a) 나노튜브 및 상기 하나 이상의 오일을, 공동-혼련기 또는 공동-회전 또는 반대-회전 트윈 스크류 압출기와 같은 화합 장치에 도입한 다음 혼련하여 복합체를 수득함;
- (b) 상기 복합체를 압출한 다음 냉각하여 고체 형태의 마스터배치를 수득함; 및
- (c) 상기 마스터배치를 성형하여 과립을 수득함.

청구항 7

지하 암석 지층 시추를 위한 점탄성 유체의 제조 방법으로서, 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 마스터배치를 수성 및/또는 유기 액체 베이스와 혼합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 점탄성 유체가 0.1 내지 6 중량% 의 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 마스터배치 및 액체 베이스가 초음파 또는 회전자-고정자 시스템 또는 블레이드 혼합기를 이용한 기계적 처리에 적용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 마스터배치가 점탄성 시추 유체의 최종 제형물에 직접 혼입되는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 탄소 나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 마스터배치.

청구항 12

제 3 항에 있어서, 실온에서 절대 점도가 0.3 내지 300 cP 인 오일로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 마스터배치.

청구항 13

제 7 항에 있어서, 추가적으로 하나 이상의 미립자 형태의 증량제를 혼합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 증량제가 $2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이상의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 증량제가 중정석인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 나노튜브를 함유하는 유계 마스터배치 (masterbatch), 이의 제조 방법, 및 지하 지층 (formation) 의 시추 (drilling) 에 사용되는 점탄성 유체의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 시추 이수 (drilling mud) 로도 불리우는 시추 유체 (drilling fluid) 는 유정 (oil well) 시추에 사용되는 복합 유체이다. 이 유체는 드릴 파이프 스트링 (string) 을 통해 시추공 (bore hole) 으로 보통 연속적으로 주입된다. 이 유체의 여러 기능에는, 예컨대 암석 잔해 (rock debris) 를 표면까지 운송하는 것, 시추되는 암석 지층이 붕괴되지 않을 정도의 충분한 유체정역학적 (hydrostatic) 압력으로 시추공을 유지하는 것, 또는 드릴 헤드의 윤활 및 냉각이 포함된다. 시추 이수에는 2 개의 주된 패밀리, 즉 유계 이수 (일반적으로 유성 상의 브라인 (brine) 의 리버스 에멀션 (reverse emulsion)) 및 수계 이수가 존재한다.

[0003] 시추정에 의해 시추되는 암석 지층의 측방향 압력을 보상하기 위해 충분한 유체정역학적 압력을 유지하기 위해 서는, 깊은 영역을 향해 시추가 진행됨에 따라, 시추 유체의 밀도를 점진적으로 증가시키는 것이 요구된다. 이러한 밀도의 증가는 증량제 (weighting agent), 즉 시추 유체에 용해되지 않는 고밀도의 미분 고형물을 첨가 함으로써 획득된다. 시추정의 깊이가 깊어질수록, 사용되는 증량제의 양 및/또는 밀도가 더 커야 하고, 시추 유체에서 증량 시스템을 현탁 상태로 유지해야하는 시스템이 더 효과적이어야 한다.

[0004] 이는, 예컨대 이수의 주입이 일시적으로 중지되는 동안 증량제의 임의 침전이 시추정의 막힘 또는 유체 칼럼의 유체정역학적 압력의 국부적인 감소와 같은 형편없는 결과를 초래하여, 시추정의 붕괴를 야기할 수 있기 때문이다.

[0005] 일반적으로 증량제는, 시추 유체에 용해될 수 있는 유기 중합체 및 점토 (친유기성 여부와 관계 없음) 로부터 통상 선택되는 점도제 (viscosity agent) 에 의해 현탁 상태로 유지된다. 이제, 증량제를 현탁 상태로 유지 하기 위한 시스템이 특히 효과적이어야 하는 특정 시추 깊이 범위에서, 유기 중합체는 이러한 깊이에서 지배적 인 높은 온도로 인해 분해되므로, 부분적으로 또는 완전히 효과적이지 않게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 유기 중합체의 열적 분해의 문제는 단순히 유기 중합체를 점토로 대체함으로써 해결될 수 없다. 확실히, 농 후제 (벤토나이트, 몬모릴로나이트, 애타풀자이트 (attapulgite) 및 친유기성 점토) 로서 통상 사용되던 점토가 유기 중합체보다 현저히 높은 온도를 견딜 수 있으나, 깊은 깊이에서 시추할 때, 많은 양의 매우 조밀한 증량제

를 현탁 상태로 유지하는데 필요한 점토의 양이 상당하다. 그러면, 시추 이수는 과도하게 높은 고형물 함량을 가져, 과도하게 높은 점도로 인해, 이수 순환 유지의 문제가 발생한다.

- [0007] 중합체에 기초하거나 또는 점토에 기초하는 현재 사용되는 시스템은, 불행하게도 약 250 °C 초과 온도에서 증량제를 현탁 상태로 유지할 수 없다.
- [0008] 중래의 농후제의 이러한 단점들을 완화하기 위해, 출원인들은 출원 WO 2009/030868 에서 이들을 완전히 또는 부분적으로 특정 평균 직경 및 특정 비표면적을 갖는 탄소 나노튜브 (CNT) 로 치환하는 것을 제안하였다. CNT 는 우수한 열 안정성을 보이며, 중정석 또는 방해석 등의 다량의 매우 조밀한 증량제가, 특히 펌프능력에 손상을 가할 수 있는 높은 점성으로 시추 유체를 만들지 않으면서 가능하게 될 수 있다.
- [0009] 상기 문헌에서 권고되는 바와 같이, 시추 깊이, 시추 온도 및/또는 시추 압력 증가에 따른 CNT 함량의 점진적 증가에 의해 시추 프로세스 동안에 이러한 시추 유체의 조성을 개질시키는 것이 바람직하다. 그러나, CNT 는 분말 형태로 시추 유체에 도입되는데, 이 형태를 시추이수 제작자가 다루기는 그다지 쉽지 않다. 더욱이, CNT 계측도 어렵고, CNT 취급시 CNT 가 환경으로 분산될 수 있어, 후드 및 필터의 복합 시스템, 감압실 및 이의 분산을 제한하기 위한 기타 시스템의 사용이 필요하다.

과제의 해결 수단

- [0010] 따라서 이러한 단점을 극복하고 동시에 탄소 나노튜브가 시추 유체의 액체 베이스 (base) 에 용이하게 분산되게 하는 수단을 갖는 것이 요구될 것이다.
- [0011] 출원인은 상기 요건을 충족시키는 다량의 탄소 나노튜브 및 하나 이상의 오일을 포함하는 고체 형태의 마스터배치를 개발할 수 있었다.
- [0012] 문헌 US-4 735 733 은 CNT 고함량의 유계 조성물을 명백히 교시한다. 그러나, 이는 25 mm²/s 이상의 동적 점도를 갖는 미네랄 오일과 같은 윤활유에 첨가된, 평균 직경이 50 내지 200 nm 이고, 비표면적이 190 m²/g 미만인 탄소 나노튜브 5 내지 15 중량% 를 함유하는 그리스 (grease) 이다. 실온에서 점탄성 젤 형태를 취하는 이들 그리스는 시추 유체의 제조를 위한 CNT 마스터배치로서 사용되도록 명백히 의도되지도 적용되지도 않는다.
- [0013] 오일과 조합된 CNT 함유 기타 조성물이 문헌 FR 2 893 946, WO 03/050332, WO 2005/060648, WO 2005/037966, WO 2006/076728, EP 1 995 274, JP2007-231219 및 US 2007/293405 에 개시되어 있다. 오일에 대한 시추 분야에 관한 것이 아닌 이들 문헌에서는, 고 CNT 함량의 조성물은 과립 형태가 아니거나, 또는 CNT 및 오일 (실리콘 또는 클로로파라핀 오일) 에 덧붙여 수지를 함유한다. 따라서, 이들 조성물도 또한 시추 유체의 제조를 위한 마스터배치로서 사용되도록 적용되지 않는다.
- [0014] 본 발명의 제 1 주제는, 특히, 주어진 목록에서 선택되는 하나 이상의 오일 및 평균 직경이 5 내지 30 nm 이고 비표면적이 200 m²/g 초과, 바람직하게는 200 m²/g 내지 350 m²/g 인 탄소 나노튜브 3 중량% 초과를 포함하는 과립 형태의 마스터배치이다. 본 발명의 상기 구현예에 사용될 수 있는 오일은 하기로부터 선택된다: 지방산 및 글리세롤 에스테르로 이루어진, 고 트리글리세리드 함량을 갖는 식물성 오일; 화학식 R5COOR6 의 합성 오일 (식 중, R5 는 아릴기 또는 탄소수 7 내지 30 의 선형 또는 분지형의 고급 지방산의 잔기를 나타내고, R6 는 임의로는 히드록실화되는 탄소수 3 내지 30 의 분지형 또는 비분지형 탄화수소 사슬을 나타냄); 합성 에테르; 선형 또는 분지형의 포화 또는 불포화 C₆-C₂₆ 지방 알콜; 미네랄 기원의 오일; 시클릭 탄화수소, 예컨대 (알킬)시클로알칸 및 (알킬)시클로알켄 (이의 알킬 사슬은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화로 탄소수는 1 내지 30 임); 방향족 탄화수소; 플루오르화 오일, 예컨대 C₈-C₂₄ 퍼플루오로알칸; 플루오로실리콘 오일; 및 이의 혼합물.
- [0015] 본 발명의 제 2 주제는 하나 이상의 오일 및 평균 직경이 5 내지 30 nm 이고, 비표면적이 200 m²/g 초과, 바람직하게는 200 m²/g 내지 350 m²/g 인 탄소 나노튜브 3 중량% 초과로 이루어진 과립 형태의 마스터배치이다.
- [0016] 이들 마스터배치는 특히 상술된 단점을 해결 가능하게 한다. CNT 는 정확하게 이수 제작자에 의해 계측될 수 있고 복합 항분산 시스템을 수반하지 않으면서 용이하게 취급될 수 있다.
- [0017] 본 발명에 사용된 탄소 나노튜브는 공지되어 있다. 탄소 나노튜브는, 나노튜브의 세로축 주변을 공통축으로 휘말은 1 또는 수개의 시트 또는 벽의 그라파이트로 이루어진 1 초과의 평균 길이/평균 직경비를 갖는 중공의 튜브 형상의 특정 결정 구조이다. 단일벽 나노튜브 또는 SWNT 가 이에 따라 다중벽 나노튜브 또는 MWNT 와

구별된다. 본 발명에 따르면, 3 내지 15 시트, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 시트를 포함할 수 있는 다중벽 CNT 를 사용하는 것이 유리하다.

- [0018] 상기에서 지시한 바와 같이, 본 발명에 사용된 CNT 는 투과 전자 현미경으로 측정된 바 5 내지 30 nm 의 평균 직경, 바람직하게는 8 내지 15 nm 의 평균 직경을 갖는다. 이의 평균 길이는 유리하게는 0.1 내지 10 μm 이다. 평균 길이/평균 직경비는 유리하게는 10 초과, 통상 100 초과이다.
- [0019] 본 발명에서 사용된 CNT 의 비표면적은 질소 흡착 BET 법에 의해 측정시 200 m^2/g 초과, 바람직하게는 200 m^2/g 내지 350 m^2/g , 예컨대 200 m^2/g 내지 250 m^2/g 이다. 이의 다지지 않은 벌크 밀도 (untamped bulk density) 는 바람직하게 0.03 내지 0.5 g/cm^3 이고, 특히 0.05 내지 0.2 g/cm^3 이다. 이 벌크 밀도는 탄소 나노튜브를 포함하는 시편의 3 연속 역전 후 측정된 동일 질량의 부피로 나눈 탄소 나노튜브의 주어진 질량의 비이다.
- [0020] 본 발명에서 사용된 높은 비표면적 및 작은 평균 직경의 탄소 나노튜브는 국제 출원 WO 2006/082325 에 기재된 합성 방법에 따라 특히 제조될 수 있다.
- [0021] 원료 탄소 나노튜브, 즉 상기 기술적 특징을 갖는 화학적으로 비개질된 CNT 가 또한 Graphistrength[®] C100 상표 명으로 ARKEMA 사에서 시판중이다.
- [0022] 본 발명에 따르면, 나노튜브는 본 발명의 마스터배치에 혼입되기 전에 정제 및/또는 산화 및/또는 분쇄 (mill) 될 수 있다.
- [0023] CNT 는 보어 밀 (bore mill), 해머 밀 (hammer mill), 그라인딩 휠 밀 (grinding wheel mill), 나이프 밀 (knife mill), 가스 제트 (gas jet), 또는 얽힌 CNT 네트워크의 크기를 감소할 수 있는 임의의 기타 분쇄 시스템과 같은 장치에서 온 또는 냉 분쇄될 수 있다. 바람직하게 이러한 분쇄 단계는 가스-제트 분쇄 기술을 이용하여, 바람직하게는 에어-제트 밀에서 수행된다.
- [0024] 원료 또는 분쇄된 CNT 는, 이들에서 이의 제조 방법에서 생긴 임의의 잔류 미네랄 및 금속 불순물을 제거하도록 황산 용액 중에 세척함으로써 정제될 수 있다. 이러한 세척에 사용되는 CNT/황산 중량비는 1/2 내지 1/3 일 수 있다. 정제 작업은 또한 90 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서, 예를 들면 5 내지 10 시간 동안 실시될 수 있다. 이 작업 후에, 유리하게 수중에서 정제된 CNT 를 세척하는 단계 및 이를 건조하는 단계가 뒤따를 수 있다.
- [0025] 원료, 분쇄 및/또는 정제된 CNT 는, 나노튜브를 나트륨 히포클로라이트 용액과, 예컨대 CNT/나트륨 히포클로라이트 중량비를 1/0.1 내지 1/1 로 하여, 바람직하게는 실온에서 접촉시킴으로써 산화될 수 있다. 산화 작업 후에 유리하게 산화된 CNT 를 여과 및/또는 원심분리, 세척 및 건조하는 단계가 뒤따른다.
- [0026] 본 발명에서 사용된 CNT 는 공유 결합을 통해 작용기를 도입함으로써 화학적으로 개질될 수 있다. 이들 작용기, 예컨대 술페이트, 술포네이트, 카르복실, 벤젠술포네이트 및 임의 4차화 아민기 또는 CNT 표면 상 단량체의 중합에 의해 획득된 그 밖의 기가 일반적으로 수중 또는 유기 용매 중 나노튜브의 분산성을 개선시킨다.
- [0027] 더욱이, CNT 는 아마도 존재할 수 있는 합성 촉매에서의 금속 미량을 제거하기 위해, 900 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로, 더 양호하게는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 열 처리될 수 있다.
- [0028] 본 발명에서 비개질된 CNT 를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명에 따른 마스터배치는 마스터배치 총 중량을 기준으로 3 중량% 초과, 일반적으로는 10 중량% 내지 60 중량% 미만의 탄소 나노튜브, 바람직하게는 10 내지 55 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 50 중량% 의 탄소 나노튜브를 포함한다.
- [0030] 본 발명에 따른 마스터배치에 포함된 오일은 대기압 및 실온에서 (25 $^{\circ}\text{C}$) 액체이고 수중 불혼화성 (즉, 실온 및 대기압에서 육안으로 보이는 2 개의 상을 형성함) 인 매질로서 정의된다. 이 액체 매질은 특히 OECD TG 105 법에 따라 측정시 1 mg/l 이하의 수 용해도를 갖는다. 이 액체 매질은 비교적 점성일 수 있다. 특히, 실온에서 0.1 cP 내지 500 cP, 바람직하게 0.3 내지 300 cP 의 동적 점도를 갖는다.
- [0031] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 상호 혼화성 오일을 사용할 수 있다. 이들 오일은 극성 오일일 수 있거나, 또는 더 양호하게는 비극성 오일일 수 있다.

- [0032] 본 발명에 사용되기에 적합한 오일의 예에는 하기가 포함된다:
- [0033] - 지방산 및 글리세롤의 에스테르로 이루어진, 고 (예컨대 50 wt% 이상) 함량의 트리글리세리드를 갖는 식물성 오일로, 이의 지방산은 다양한 사슬 길이를 가질 수 있고, 이들 사슬은 선형 또는 분지형 및 포화 또는 불포화일 수 있다. 이들 오일은 특히 하기이다: 맥아, 옥수수, 해바라기, 아마씨, 시어버터나무 (shea), 피마자, 스위트 아몬드, 마카다미아, 살구, 대두, 목화씨, 알팔파, 양귀비 씨, 호박씨, 참깨, 오이, 아보카도, 헤이즐넛, 포도씨, 블랙커런트씨, 달맞이꽃, 수수, 보리, 퀴노아, 올리브, 호밀, 홍화, 켈달넛 (Kendal nut), 시계초 또는 머스크 로즈 (musk rose) 오일; 또는 그 밖의 카프릴/카프르산의 트리글리세리드;
- [0034] - 화학식 R_5COOR_6 의 합성 오일 (식 중, R_5 은 아릴기 또는 고급 선형 또는 분지형의 탄소수 7 내지 30 의 지방산의 잔기를 나타내고, R_6 은 가능하게는 히드록실화되는 탄소수 3 내지 30 의 분지형 또는 비분지형 탄화수소 사슬을 나타냄), 예컨대 오일 PurCellin® (세토스테아릴 알콜의 옥타노에이트), 알콜 또는 다가알콜의 리시놀레에이트, 데카노에이트, 옥타노에이트, 이소프로필 미리스테이트, 이소스테아릴 벤조에이트, C_{12} 내지 C_{15} 알콜의 벤조에이트, 또는 이소노닐 이소노나노에이트;
- [0035] - 합성 에테르, 예컨대 석유 에테르;
- [0036] - 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화, C_6 내지 C_{26} 지방 알콜, 예컨대 올레산 알콜 또는 옥틸도데카놀;
- [0037] - 임의로는, 실리콘 오일, 예컨대: 실온에서 액체인 폴리디메틸실록산; 실리콘 사슬의 말단에 펜던트 알킬 또는 알콕시기, 및/또는 알킬 또는 알콕시기를 갖는 폴리디메틸실록산으로, 상기 기는 탄소수가 2 내지 24 임; 페닐화 실리콘, 예컨대 페닐 트리메티콘, 페닐 디메티콘, 페닐(트리메틸실록시)디페닐실록산, 디페닐 디메티콘 및 디페닐-메틸디페닐-트리실록산;
- [0038] - 미네랄 오일, 예컨대 선형 또는 분지형 탄화수소, 예컨대 파라핀 오일 및 이의 유도체 (임의로는 정제됨), 바셀린, 폴리데센, 수소화 폴리이소부텐, 예컨대 Parleam®, 스쿠알란;
- [0039] - 시클릭 탄화수소, 예컨대 (알킬)시클로알칸 및 (알킬)시클로알켄 (이의 알킬 사슬은 선형 또는 분지형이고 포화 또는 불포화로, 탄소수는 1 내지 30 임), 예컨대 시클로헥산, 디옥틸시클로헥산, 2,4-디메틸-3-시클로헥센 및 디펜텐;
- [0040] - 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, p-시멘, 나프탈렌, 및 안트라센;
- [0041] - 플루오르화 오일, 예컨대 C_8 내지 C_{24} 퍼플루오로-알칸;
- [0042] - 플루오로실리콘 오일;
- [0043] 및 이의 혼합물.
- [0044] 미네랄 오일, 예컨대 파라핀 오일, 예컨대 상표명 Sarapar® 하 Shell 에서 판매하는 것, 또는 상표명 EDC® 99-DW 또는 EDC® 95-11 로 TOTAL 에서 판매하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 오일은 3.5 cPs 의 점도를 갖는다. 변형으로서, 폴리시클릭 방향족 화합물 함량이 3 중량% 이하 (IP 346 법에 따른 DMSO 추출로 측정) 이고 유리전이 온도가 -45°C 미만, 예컨대 $-58^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ (ASTM E 1356 표준에 따라 측정) 인 정제된 파라핀 오일을 이용하는 것이 가능하다. 이런 류의 정제된 오일은 특히 하기이다:
- [0045] - MES 오일, 중 (heavy) 석유 증류액의 용매 추출에 의해 제조되거나, 또는 촉매의 존재하 수소로 상기 증류액의 처리에 의한 (수소처리) MES 오일;
- [0046] - TDAE (treated distillate aromatic extract).
- [0047] 이러한 오일의 예는 특히 Shell 에서 상표명 Catenex®SNR 으로, Exxon Mobil 에서 상표명 Flexon®683 으로, Total 에서 상표명 Plaxolene®MS 으로 또는 H&R European 에서 상표명 Vivatec®500 으로 판매된다.
- [0048] 상기 오일이 바람직하지만, 적절한 경우 더 점성인 오일, 통상 그리스로 불리우는 것을 이용 가능하다. CNT 의 크기 및 이의 비표면적은 종래 권고된 CNT 와는 다르게 오일 시추에 적합한 그리스-기재 마스터배치를 제조 가능하게 한다.
- [0049] 그리스의 예는 특히 하기이다:

- [0050] - 공업 그리스, 예컨대, 복합 칼슘 술포네이트 그리스, 특히 CERAN 범위, 또는 TOTAL 회사에서의 AXA GR1 레퍼런스 하에서 이용가능함;
- [0051] - 특수 그리스, 예컨대 반합성 그리스, 벤톤-기재 그리스 (임의로는 플루오르화 화합물 함유), 리튬/칼슘 습 그리스 및 구리-함유 그리스, 특히 상표명 MARSON SY 00 및 SY 2, SPECIS CU, CALORIS 23 및 MS23, STATERMIC XHT 및 NR, TIFORA PG, BIOMULTIS SEP 2, MULTIS COMPLEX HV2 으로 TOTAL 사에서 입수가 가능한 것; 및
- [0052] - 이의 혼합물.
- [0053] 오일은 마스터배치 중량을 기준으로 40 내지 96.9 중량%, 바람직하게 45 내지 90 중량%, 양호하게 50 내지 70 중량% 를 차지할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 제 1 구현예에서, CNT 와 오일을 제외하고, 본 발명에 따른 마스터배치는, 첨가제, 예컨대 증점제 (viscosifier), 염, 특히 트리에탄올아민 염을, 소량으로, 즉 예를 들면 마스터배치 중량 기준으로 총 0 내지 10 중량% 함유할 수 있다. 다르게는, 본 발명의 제 2 구현예에서, 마스터배치는 CNT 및 오일 또는 오일들로만 이루어진다.
- [0055] 증점제는 농후 (thickening) 동중중합체 및 공중중합체로부터 선택될 수 있고, 이때 공중중합체는 랜덤 또는 블록 공중중합체, 농후 올리고머, 계면활성제 및 이의 혼합물일 수 있다.
- [0056] 농후 중합체의 예는 시추 유체에 통상 사용되는 것이고, 언급할 수 있는 예로 하기와 포함된다: 구아르 검, 히드록시프로필구아르, 카르복시메틸구아르, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸-셀룰로오스, 나트륨 카르복시메틸셀룰로오스, 잔탄 검, 전분, 폴리아크릴레이트, 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드) 및 이의 혼합물.
- [0057] 계면활성화제는 (구형, 원통형, 관형 또는 기타 형태 여부와 관계 없이) 임계 미셀 (micelle) 농도로 불리우는 특정 농도 초과에서, 미셀을 형성할 수 있는 모든 비이온성, 음이온성, 양이온성, 양쪽이온성 또는 썬버티이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다. 이러한 계면활성제의 예는 출원 EP 1 634 938 에 제공된다.
- [0058] 본 발명은 또한 본 발명의 제 1 또는 제 2 구현예에 따른 마스터배치를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0059] 본 방법은 하기로 이루어진 단계를 포함한다:
- [0060] (a) 나노튜브 및 상기 하나 이상의 오일을 화합 (compounding) 장치에 도입한 다음 혼련하여 복합체를 수득함;
- [0061] (b) 상기 복합체를 압출한 다음 냉각하여 고체 형태의 마스터배치를 수득함; 및
- [0062] (c) 상기 마스터배치를 성형하여 과립을 수득함.
- [0063] 상기 방법이 상술된 것에 덧붙여 여타의 초기, 중기 또는 후기 단계를 포함할 수 있다는 점은 익히 이해된다. 따라서, 상기 방법은 특히 나노튜브와 오일을 화합 장치에서 또는 개별 혼합기를 이용하여 혼합하는 예비 단계를 포함할 수 있다.
- [0064] 화합 장치는 당업자에게 익히 공지되어 있다. 이는 열가소성 중합체 및 첨가제를 용융-배합하여 복합체를 제조하는 플라스틱 산업에서 통상 사용된다. 이 장치는 일반적으로 공급 수단, 특히 고온 가루 재료 (여기서는 CNT) 용 하나 이상의 호퍼 (hopper) 및/또는 액체 재료 (여기서는 오일) 용 하나 이상의 주입 펌프; 고전단 혼합 또는 혼련 수단, 예컨대 공동-회전 또는 반대-회전 트윈-스크류 압출기 (예를 들어, DSM 마이크로압출기) 또는 공동-혼련기 (통상 가열 베럴 (또는 튜브) 에 위치한 공급 스크류를 포함함); 압출물에 형태를 제공하는 출력 헤드; 및 공기 냉각 또는 물의 순환에 의한 압출물 냉각 수단을 포함한다. 압출물은 일반적으로 장치에서 연속적으로 빠져나오는 가닥 형태이며, 냉각된 후 과립으로 컷팅되거나 성형될 수 있다. 그러나, 기타 형태가 출력 헤드 상 원하는 형태의 다이에 적합시킴으로써 수득될 수 있다.
- [0065] 본 발명에 의하면, 고체 형태는 CNT 에 의한 오일의 흡착 때문일 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 공동-혼련기의 예는 BUSS AG 회사에서 판매되는 BUSS[®]MDK 46 공동-혼련기 및 BUSS[®]MKS 또는 MX 시리즈의 것이 있으며, 모두, 임의로는 수 가지 파트로 구성된 가열 베럴에 위치한, 플라이트 (flight) 장착의 스크류 축으로 이루어지고, 이의 내벽은 상기 플라이트와 협조되도록 고안된 혼련 톱니 (teeth) 가 장착되어 있다. 축 방향 진동을 고려하면 축이 모터에 의해 회전된다. 이들 공동-혼련기는 예를 들어 압출 스크류로 이루어질 수 있는 상기 공동-혼련기의 출구 오리피스에 구비된 과립화 시스템이 장착될 수 있다.

- [0067] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 공동-혼련기는 바람직하게 L/D 스크류비가 7 내지 22, 예를 들어 10 내지 20 인 반면, 공동-회전 압출기는 유리하게 L/D 비가 15 내지 56, 예를 들어 20 내지 50 이다.
- [0068] 혼화 단계는 일반적으로 실온 (25℃) 에 근접한 온도 (예를 들어, ± 5℃ 이내) 에서 실시되었다.
- [0069] 예를 들어 상술된 방법을 이용하여 수득된 본 발명에 따른 마스터배치는 시추 유체 제조에 사용되는 액체 베이스에서 회석될 수 있다.
- [0070] 이에 따라, 본 발명의 또 다른 주제는, 상기 마스터배치를 수성 및/또는 유기 액체 베이스, 및 임의로는 하나 이상의 미립자 형태의 증량제와 혼합하는 것을 포함하는, 지하 암석 지층에서 시추하기 위한 점탄성 유체를 제조하기 위한 상술된 마스터배치의 용도이다.
- [0071] 또한 본 발명의 또 다른 주제는 상기 마스터배치를 수성 및/또는 유기 액체 베이스 및 임의로는 하나 이상의 미립자 형태의 증량제와 혼합하는 것을 포함하는, 지하 암석 지층에서 시추하기 위한 점탄성 유체의 제조 방법이다.
- [0072] 마스터배치는 현탁액 중 증량제를 임의로 함유하는 액체 베이스에 도입될 수 있다. 더욱 특히, 본 발명의 한 구현예에 따르면, 마스터배치가 점탄성 시추 유체의 최종 제형물에 직접적으로 혼입된다. 그러나, 마스터배치를 상기 베이스에 도입한 후에 증량제를 액체 베이스에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0073] CNT 를 시추 유체 (또는 이수) 를 위한 액체 베이스에 도입하는 것은, 직접적으로 CNT 를 시추 유체에 도입, 특히 실질적 시추 부지에 도입하는 것과 달리 본 발명의 마스터배치를 이용하여 용이하게 수행된다.
- [0074] 액체 베이스는 원칙적으로 시추 유체에 통상 사용되는 임의의 베이스일 수 있다. 예를 들어, 이는 수성 베이스, 유리하게는 경제적 및 환경적 이유로 사용되는 수성 베이스일 수 있다. 이들 수성 베이스는 공지된 바와 같이 주로 베이스의 밀도를 증가시키기 위한 수용성 염을 함유한다. 바람직한 염에는, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 아연 및 세슘 할라이드 및 포르메이트, 및 이의 조합이 포함된다. 언급될 수 있는 특히 바람직한 염은 칼슘 클로라이드, 칼슘 브로마이드, 칼륨 포르메이트, 세슘/칼륨 포르메이트 및 이의 조합이다. 이들 수성 베이스는 또한 소분획의 수산화성 및/또는 수불화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 용매는 액적 형태로 수성 베이스에 수중유 (O/W) 에멀전 또는 분산액/현탁액을 형성하기 위해 가능하게도 분산될 수 있다.
- [0075] 상술된 경우에서, 마스터배치를 수성 베이스에 도입하여 현탁액, 분산액 또는 에멀전, 특히 수중유 (O/W) 에멀전 형태의 시추 유체가 형성된다.
- [0076] 변형으로서, 시추정이 유체에 의해 운반되어 제거되기 쉬운 많은 분획의 수용성 또는 수분산성 성분을 함유하는 암석 지층을 통과할 때 시추 유체의 수분 함량을 제한하는 것이 유익하거나 또는 심지어 필수적일 수 있다. 이때 액체 베이스는 오일 또는 현탁액, 분산액 또는 유중수 (W/O) 에멀전 (바람직하게는, 50 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하의 물을 함유) 일 수 있다. 이에 따라, 마스터배치를 이들 베이스에 도입하여, 오일, 분산액 또는 유중수중유 (O/W/O) 다중 에멀전의 각 형태로 시추 유체를 생성한다.
- [0077] 액체 베이스가 분산액 또는 W/O 또는 O/W 에멀전 형태인 경우, 점탄성 유체의 제조에는 또한 하나 이상의 계면활성제 (W/O 또는 O/W 에멀전화제, 각각) 을 액체 베이스에 도입하거나, 또는 에멀전 또는 분산액 각각을 안정화할 수 있는 분산제를 도입하는 것이 수반되는데, 이는 비이온성 또는 음이온성 계면화제로부터 선택될 수 있고, 예를 들면 시추 유체 총 중량에 대해 1 내지 5 중량% 를 차지할 수 있다.
- [0078] 액체 베이스를 구성하는 오일, 또는 분산액 또는 유중수 에멀전의 연속 상 또는 분산액 또는 수중유 에멀전의 불연속 상을 형성하는 그 밖의 오일은 바람직하게 미네랄 오일, 플루오르화 오일, 디젤 오일 또는 합성 오일, 바람직하게 미네랄 오일, 특히 탄화수소 혼합물 또는 합성 오일이다. 일반적으로, 무극성 오일이 극성 오일보다 바람직하다. 유리하게는, 액체 베이스의 오일은 마스터배치의 것과 동일하다. 통상 사용되는 오일은 예를 들어 파라핀 오일, 예컨대 TOTAL 사의 시판품 EDC® 99-DW 이다.
- [0079] 상기에 기재된 액체 베이스는 또한 임의로는 하나 이상의 증량제를 함유한다. 특히, 액체 베이스의 것보다 큰 밀도를 갖고, 바람직하게는 밀도가 2 g/cm³ 이상이고, 매우 깊은 시추를 위해서는 바람직하게 밀도가 3 g/cm³ 초과, 또는 나아가 4 g/cm³ 초과인 임의의 미립 고체가 증량제로서 사용될 수 있다. 이들 증량제는 공지되어 있으며, 예를 들어 중정석 (BaSO₄), 방해석 (CaCO₃), 백운석 (CaCO₃.MgCO₃), 적철석 (Fe₂O₃), 자철석 (Fe₃O₄), 일메나이트 (FeTiO₃) 및 능철석 (FeCO₃) 으로부터 선택된다. 사용된 증량제가 중정석인 것이 특히

바람직하다.

- [0080] 증량제의 양은 기본적으로 목적 시추 유체 밀도에 좌우된다. 이러한 밀도 및 이에 따른 증량제 사용량은 일반적으로 시추 정의 깊이에 따라 점진적으로 증가한다. 본 발명의 시추 유체는 바람직하게 고도의 심저 시추에 사용되고, 결과적으로 상대적으로 높은 밀도를 갖고, 바람직하게는 전체 밀도가 1.5 이상, 바람직하게는 2.5 초과이다. 증량제 함량의 상한은 고형물 함량이 너무 많게 수반되는 점도의 문제에 의해 기본적으로 결정된다. 일반적으로, 증량제는 본 발명에 따라 제조된 시추 유체에서 10 내지 70 중량%, 예를 들면 20 내지 50 중량% 의 농도로 사용된다. 증량제의 % 농도는 목적 밀도에 따라 크게 다양할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 시추 유체에 도입된 마스터배치의 양은 특히 사용된 증량제의 밀도 및 양, 시추 깊이, 베이스 액체의 성질, 및 농후제가 시추 유체에 존재하는지 여부에 따라 좌우된다.
- [0082] 상기 마스터배치의 양은 탄소 나노튜브가 시추 유체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 6 중량%, 예를 들어 0.1 내지 3 중량% 를 차지할 정도가 바람직하다.
- [0083] 또한, 마스터배치 및 액체 베이스를 기계적 처리, 바람직하게는 증량제와 혼합하기 전에 기계적 처리시키는 것이 본 발명에 의하면 바람직하다. 이러한 처리는 CNT 가 액체 베이스에 균일하게 분산되는 것이 가능하다면 임의의 형태일 수 있다. 본 발명에 따르면, 상기 처리는 바람직하게 초음파 처리 또는 회전자-고정자 시스템을 이용하거나 블레이드 혼련기를 이용한 마스터배치 분산액의 전단을 포함한다.
- [0084] 이러한 회전자-고정자 시스템은, 일반적으로, 모터에 의해 구동되고 회전자 축과 직각을 이루는 유체 안내 시스템, 예컨대 대략적으로 방사상에 위치한 패들 또는 블레이드, 또는 주변부에 톱니가 제공된 평평 디스크가 제공되고, 임의로는 링 기어 (ring gear) 가 제공되어 있는 회전자와, 회전자의 걸면까지의 단거리에서 및 회전자에 대해 동심으로 배열된 고정자를 포함하는데, 상기 고정자는 적어도 이의 원주 부위에 걸쳐 예를 들면 그리드에 제공된 개구 (opening) 가 구비되어 있거나 또는 그들 사이에 한 줄 이상의 톱니의 경계를 분명히 나타내고 있는데, 이는 회전자로 끌려가고 상기 개구를 향하는 안내 시스템에 의해 사출되어지는 유체의 통과에 적합하다. 상술된 톱니 중 하나 이상에는 날카로운 모서리가 제공될 수 있다. 이에 따라 유체는 회전자와 고정자 사이의 틈새 모두에서 고정자에 제공된 개구를 통해 고전단에 적용된다.
- [0085] 회전자-고정자 시스템의 한 예는 특히 SILVERSON 사에 의해 상표명 Silverson[®]L4RT 으로 판매되는 것이다. 또 다른 형태의 회전자-고정자 시스템이 IKA-WERKE 사에 의해 상표명 Ultra-Turrax[®] 으로 판매된다. 또 다른 회전자-고정자 시스템은 콜로이드 밀, 터빈 분산제 (defloculator) 및 회전자-고정자 유형의 고전단 혼합기, 예컨대 ADMIX 사 또는 IKA-WERKE 사에 의해 판매되는 기계로 이루어진다.
- [0086] 본 발명에 따르면, 회전자의 속도는 예를 들면 5 내지 15 분 동안 1000 rpm 이상, 바람직하게 3000 rpm 이상, 또는 심지어 5000 rpm 이상, 설정되는 것이 바람직하다. 또한, 회전자와 고정자 사이의 갭 너비는 바람직하게 1 mm 미만, 바람직하게 200 μm 미만, 더욱 바람직하게 100 μm 미만이고, 더 우수하게 50 μm 미만 또는 심지어 40 μm 미만이다. 더욱이, 본 발명에 따라 사용된 회전자-고정자 시스템은 유리하게 10³ 내지 10⁹ s⁻¹ 범위의 전단 속도가 적용된다.
- [0087] 본 발명의 한 특정 구현예에서, CNT 가 단독의 농후제를 구성하는데, 다시 말하면 시추 유체가 본질적으로 기타 공지된 농후제, 예컨대 유기 중합체, 지방산, 점토 또는 계면활성제 또는 전해질 기재 농후제 (예, EP 1 634 938 에 기재된 것) 가 없다. 따라서 시추 유체 내 CNT 농도는 비교적 높고, 바람직하게는 점탄성 시추 유체의 증량에 대해 1 내지 6 중량%, 특히 1.5 내지 3 중량% 이다. 이는 경험에 의하면, 기타 농후제가 부재인 경우 시추 유체의 수율점이 극적으로 대략 1 중량% 의 CNT 의 최저점 초과로 증가하는 점 때문이다.
- [0088] 탄소 나노튜브는 또한 종래의 증후 시스템, 예를 들면 중합체-기재 증후 시스템의 효과를 강화시키는데 유용하다. 본 발명의 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따라 수득된 시추 유체는 이에 따라 액체 베이스의 수성 상 및/또는 오일 상에 용해가능한 하나 이상의 유기 중합체를 포함한다. 이때, CNT 농도는 점탄성 시추 유체의 증량에 대해 바람직하게 0.1 내지 1 중량% 이다.
- [0089] 본 발명에 따른 마스터배치에서 수득된 시추 유체는 지하 암석 지층의 시추 프로세스에 사용되도록 의도된다.
- [0090] 본 발명에 따라 사용된 CNT 의 우수한 내열성 덕분에, 이들은 특히 고심도 시추에, 즉 고온 (일반적으로 200℃ 이상, 특히 250℃ 이상) 및 고압 조건 (일반적으로 HTHP 정에 대해서 10 000 psi 초과, 심지어는 극도의 HTHP 정에 대해서 30,000 psi 초과) 에 특히 적절하다.

[0091] 시추 동안, 예를 들어 점토 (벤토나이트, 몬트모릴로나이트, 애타폴자이트, 친유기성 점토), 또는 유기 중합체로부터 선택된 유체에 존재하는 하나 이상의 농후제에 관해서, 시추 깊이, 시추 온도 및/또는 시추 압력이 증가함에 따라 탄소 나노튜브로 점진적으로 대체되는 것이 가능하다. 실제로 주로 시추 유체 제작 비용 이유로, 공지되고 저렴한 농후제, 예컨대 유기 중합체 및/또는 농후 점토는 시추 초기에 이용하고, 유기 중합체의 열 변형 또는 점토에 의해 제공된 과도한 고형분 함량으로 도입부에 기술된 문제가 제기되는 경우에는, 특정 깊이 너머에서만 CNT 를 도입하는 것이 가치있을 수 있다.

[0092] 단순히 예시를 위해 제공된 것으로, 첨부된 청구항에 의해 정의된 바와 같이 본 발명의 영역을 제한하는 것으로 의도된 것은 아닌 하기 실시예를 통해 본 발명을 더욱 잘 이해할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0093] **실시예**

[0094] **실시예 1: 마스터배치의 제조**

[0095] 탄소 나노튜브 (Graphistrength[®] C100, ARKEMA) 를, BUSS[®] MDK 46 (11 L/D) 공동-혼련기의 영역 1 의 공급 웰 (well) 에 도입하였다. 동 중량의 미네랄 오일 (EDC[®] 99 DW, TOTAL), 즉, CNT 의 것과 동일한 중량을 갖는 미네랄 오일을, 제 1 의 제한 고리 (restriction ring) 의 앞서, 기기의 제 1 영역의 주입 펌프에 도입하였다. 혼련을 실온에서 실시하였다. 고체 가닥을 공동-혼련기의 출구에서 수득하여, 이를 분사수 (water jet) 를 이용하지 않고 컷팅하여 50 중량% 의 CNT 및 50 중량% 의 오일을 함유하는 고체 과립 형태의 마스터배치를 수득하였다.

[0096] **실시예 2: 마스터배치의 제조**

[0097] 탄소 나노튜브 (Graphistrength[®] C100, ARKEMA) 를 BUSS[®] MDK 46 (11 L/D) 공동-혼련기의 영역 1 의 공급 웰에 도입하였다. 동 중량의 미네랄 오일 (EDC[®] 99 DW, TOTAL), 즉 CNT 의 것과 동일한 중량을 가진 미네랄 오일을, 제 1 의 제한 고리의 앞서, 기기의 제 1 영역의 주입 펌프에 도입하였다. 혼련을 실온에서 실시하였다. 고체 가닥을 공동-혼련기의 출구에서 수득하고, 이를 분사수 없이 컷팅하여 20 중량% 의 CNT 및 80 중량% 의 오일을 함유하는 고체 과립 형태의 마스터배치를 수득하였다.

[0098] **실시예 3: 시추 유체의 제조**

[0099] 실시예 2 의 마스터배치를, 이의 제조에 사용된 것과 동일한 미네랄 오일로, 8 시간 이상 동안 2 중량부의 오일 당 1 중량부의 마스터배치 양으로 함침하였다. 이어서, 현탁액을 동 오일 중에 재회석하여 CNT 함량을 1 중량% 로 만들었다. 이어서, 이 현탁액을 10 분 동안 회전자-고정자 시스템 (Silverson[®] L4RT 기기, SILVERSON) 에서 기계적 처리에 적용시켜 안정한 CNT 분산액, 즉 24 시간 후 눈에 보이는 침전이 없는 분산액을 수득하였다. 중량제, 예컨대 중정석을 이어서 분산액에 도입하여 시추 유체를 수득하였다.