



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 322849

(13) B1

(51) Int Cl.

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/08 (2006.01)

Patentstyret

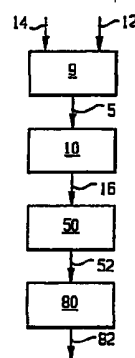
(21)	Søknadsnr	20001030	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.07.22 PCT/US99/16507
(22)	Inng.dag	2000.02.29	(85)	Videreføringsdag	2000.02.29
(24)	Løpedag	1999.07.22	(30)	Prioritet	1998.07.22, US, 93672
(41)	Alm.tilgj	2000.05.19			
(45)	Meddelt	2006.12.11			

(73)	Innehaver	Hexion Specialty Chemicals Inc , P.O. Box 4500, TX77210-4500 HOUSTON, US
(72)	Oppfinner	Robert R. McDaniel,, Houston, TX, US Johannes A Geraedts, Roggell, NL
(74)	Fullmektig	Håmsø Patentbyrå ANS , Postboks 171, 4302 SANDNES, NO

(54)	Benevnelse	Komposittproppemiddel, komposittfiltreringsmedia og metoder for fremstilling og anvendelse derav
(56)	Anførte publikasjoner	US 4632876, US 4680230, US RE 34371

(57) Sammendrag

Det tilveiebringes komposittpartikler (82) for anvendelse i underjordiske formasjoner, bestående av en harpiks (12) og et fyllmateriale (14). Fyllmaterialet (14) er finoppdelt mineralmateriale og eventuelt fiber. Partiklene (82) er proppemidler som er effektive ved propping av åpne frakturer i underjordiske formasjoner. Partiklene (82) er også effektive ved vannfiltrering. Partiklenes (82) fremstilling beskrives.



Foreliggende oppfinnelse angår komposittmedia for anvendelse ved filtrering og komposittproppemidler for bruk ved olje- og gassproduksjon for å "bære/proppe" en hydraulisk frakturering i nærheten av en brønnboring. Proppemidler
5 holder den hydrauliske frakturering åpen for innløp av olje og/eller naturgass og kan forbedre oljeutbyttet pr. brønn vesentlig. Mer spesielt angår oppfinnelsen komposittproppe- midler og komposittfiltreringsmedia, bygget opp fra egnede fyllstoffer bundet sammen med organiske og/eller uorganis-
10 ke, tredimensjonale fornettere/bindemidler. Oppfinnelsen angår også fremgangsmåter for fremstilling og bruk av disse filtreringsmedia og proppemidler.

Generelt er proppemidler ekstremt brukbare for å holde åpne frakturer som er oppnådd ved hydraulisk frakturering av en
15 underjordiske formasjon, f.eks. olje- eller gassførende strata. Karakteristisk er frakturering ønsket i den underjordiske formasjon for å øke olje- eller gassproduksjonen. Frakturering forårsakes ved injisering av et viskøst fraktureringsfluid eller et skum under høyt trykk inn i brønnen
20 for å danne frakturer. Etter hvert som frakturen dannes, blir et partikkelformig materiale, benevnt som "proppe- middel", anbrakt i formasjonen for å holde frakturen i proppet tilstand når injeksjonstrykket avlastes. Etter hvert som frakturen dannes, føres proppemidlene inn i brøn-
25 nen ved å suspendere dem i ytterligere fluid eller skum for

å fylle frakturen med en oppslemming av proppemiddel i flu-
id eller skum. Etter avlastning av trykket, danner proppe-
midlene en pakke som tjener til å holde frakturene åpne.
Formålet ved bruk av proppemidler er å øke produksjonen av
5 olje og/eller gass ved å tilveiebringe meget førende kana-
ler i formasjonen. Valget av proppemiddel er kritisk for
vellykket brønnstimulering.

Den proppede fraktur danner således en meget førende kanal
i formasjonen. Graden av stimulering som oppnås ved den
10 hydrauliske frakturbehandling er meget avhengig av tildan-
ningsparametrene, frakturpermeabiliteten og frakturens
proppebredde. Hvis proppemidlet er et ubelagt substrat,
f.eks. sand, og underkastes høye belastninger som forelig-
ger i en gass-/oljebrønn, kan substratet knuses og danne
15 finfordelte stoffer av knust proppemiddel. Disse vil i ve-
sentlig grad redusere føringsevnen til proppekningen.
Imidlertid vil et harpiksbelegg øke knusemotstandsevnen for
en belagt partikkel til utover den for substratet alene.

Glasskuler har vært benyttet som proppematerialer, se US-
20 patent 4 068 718. Mangelen ved disse er energi- og produk-
sjonsomkostningene som tidligere, samt deres alvorlige per-
meabilitetsfall ved forhøyede trykk (over rundt 35 MPa) på
grunn av den høye knusing under borehullsbetingelser. Disse
er derfor i dag ikke foretrukket.

25 I dag benyttes tre forskjellige typer proppemidler.

Den første type er en sintret keramisk granul/partikkel,
vanligvis aluminiumoksid, silika eller bauxitt, ofte med
leirelignende bindemidler eller med innarbeidede harde
stoffer som silisiumkarbid (se f.eks. US-patent 4 977 116
30 og videre EP-patent 0 087 852, 0 102 761 eller 0 207 668).

De keramiske partikler har den mangel at sintringen må skje ved høye temperaturer, noe som resulterer i høye energiomkostninger. I tillegg benyttes det kostbare råstoffer. Disse har relativt høy massedensitet og har ofte egenskaper
5 tilsvarende de til korundum slipematerialer, noe som gir høy slitasje i de pumper og ledninger som benyttes for å bringe disse materialer inn i borehullet.

Den andre type proppemiddel består av en stor gruppe av kjente proppemidler fra naturlig, relativt grov sand der
10 partiklene er grovt sett sfæriske, slik at de har en betydelig risleevne, på engelsk betegnet med "frac sand", se US-patent 5 188 175.

Den tredje type proppemiddel er prøver av type en og to som kan belegges med et sjikt av syntetisk harpiks, se US-
15 patent 5 420 174, 5 218 038 og 5 639 806 samt EP-patent 0 542 397.

Kjente harpikser som benyttes i harpiksbelagte proppemidler er epoksy-, furan- eller fenoliske harpikser og kombinasjoner derav. Harpiksene utgjør fra rundt 1 til rundt 8 vekt-
20 prosent av den totale belagte partikkel. Det partikkelformige substrat for harpiksbelagte proppemidler kan være sand, keramer eller andre partikkelformige substrater og har karakteristisk en partikkelstørrelse i området fra rundt 8 til rundt 100 US Standard Testing screen, det vil
25 altså si maskevidder på fra rundt 2,34 mm (0,0937 tommer) til rundt 0,15 mm (0,0059 tommer).

Harpiksbelagte proppemidler kommer i to typer, på forhånd herdede og herdbare. På forhånd herdede harpiksbelagte proppemidler omfatter et substrat som er belagt med en har-
30 piks som er betydelig fornettet. Harpiksbelegget i de for-

herdede proppemidler gir substratet en knuseresistens. Fordi harpiksbelegget allerede er herdet før det innføres i brønnen, vil proppemidlet ikke agglomerere, selv under betingelser med høyt trykk og høy temperatur. Slike forherdede harpiksbelagte proppemidler holdes karakteristisk i
5 brønnen på grunn av belastningen som omgir dem. I enkelte hydrauliske fraktureringstilfeller vil de forherdede proppemidler i brønnen flyte tilbake fra frakturen, særlig under opprensing eller produksjon i olje- og gassbrønner. Noe
10 av proppemidlet kan transporteres ut av de frakturerte soner og inn i brønnboringen på grunn av fluider som produseres fra brønnen. Denne transport er kjent som tilbakestrømning eller "flow back".

Tilbakestrømning av proppemidler fra fraktureringen er
15 uønsket og er i en viss grad i enkelte tilfeller kontrollert ved bruken av et proppemiddel som er belagt med en herdbar harpiks som vil konsolidere og herde nedhulls. Fenolharpiksbelagte proppemidler har vært kommersielt tilgjengelige en viss tid og også vært benyttet for dette for-
20 mål. Således kan harpiksbelagte, herdbare proppemidler benyttes for å "dekke" frakturene for å forhindre en slik tilbakestrømning. Harpiksbelegget i de herdbare proppemidler er ikke vesentlig fornettet eller herdet før injeksjon i olje- eller gassbrønnen. I stedet er belegget ment for
25 fornetning under de belastnings- og temperaturbetingelser som foreligger i brønnformasjonen. Dette forårsaker at proppemiddelpartiklene bindes sammen og danner en tredimensjonal matriks og derved forhindrer proppemiddeltilbakestrømning.

30 Disse herdbare fenolharpiksbelagte proppemidler virker best i omgivelser der temperaturene er tilstrekkelig høye til å

konsolidere og å herde fenolharpikksene. Imidlertid kan betingelsene i geologiske formasjoner variere innen vide grenser. I enkelte gass/oljebrønner foreligger det høy temperatur ($>82^{\circ}\text{C}$ (180°F)) og høyt trykk ($>41,4$ MPa (6000 psi)) nede i borehullet. Under disse betingelser vil de fleste herdbare proppemidler herdes effektivt. Videre må de proppemidler som benyttes i disse brønner være termisk og fysisk stabile, det vil si at de ikke må knuse i noen særlig grad ved disse temperaturer og trykk.

10 Herdbare harpikser omfatter:

- (i) harpikser som helt og holdent herdes i den underjordiske formasjon, og
- (ii) harpikser som er partielt herdet før injeksjon i den underjordiske formasjon der resten av herdingen skjer i den underjordiske formasjonen.

Mange grunne brønner har ofte nedhullstemperaturer under 54°C (130°F) eller sågar under 38°C (100°F). Konvensjonelle, herdbare proppemidler vil ikke herde tilstrekkelig ved disse temperaturer. Noen ganger kan en aktivator benyttes for å lette herdingen ved lave temperaturer. En annen metode er å katalysere proppemiddelherdingen ved lave temperaturer ved bruk av en sur katalysator i en overspylingsteknikk. Systemer av denne type herdbart proppemiddel er beskrevet i US-patent 4 785 884. Ved overspylingsmetoden blir, etter at det herdbare proppemiddel er anbrakt i frakturen, et surt katalysatorsystem pumpet gjennom proppemiddelpakken og initierer herdingen selv ved temperaturer helt ned til rundt 21°C (70°F). Dette forårsaker binding av proppemiddelpartiklene.

På grunn av forskjellige variasjoner i de geologiske karakteristika for forskjellige olje- og gassbrønner, har intet enkelt proppemiddel alle de egenskaper som kan tilfredsstille alle driftskrav under forskjellige betingelser. Valget av hvorvidt det skal brukes et forherdet eller et herdbart proppemiddel eller begge deler er en erfarings- og kunnskapssak slik fagmannen vet.

I bruk blir proppemidlet suspendert i fraktureringsfluidet. Således blir interaksjoner mellom proppemiddel og fluid
10 sterk påvirke stabiliteten for fluidet hvori proppemidlet er suspendert. Fluidet må forbli viskøst og i stand til å bære proppemidlet til frakturen og avsette proppemidlet i den riktige lokasjon for bruk. Hvis imidlertid fluidet for tidlig mister sin evne til å bære, kan proppemidlet avsettes på uegnede lokasjoner i frakturen eller brønnboringen.
15 Dette kan kreve utstrakt brønnboringrensing og fjerning av galt plassert proppemiddel.

Det er også viktig at fluidet brytes (undergår en viskositetsreduksjon) på riktig tidspunkt etter riktig plassering
20 av proppemidlet. Etter at proppemidlet er plassert i frakturen, skal fluidet bli mindre viskøst på grunn av virkningen av brytere (viskositetsreducerende midler) som er til stede i fluidet. Dette tillater at de løse og herdbare proppemiddelpartikler kommer sammen, tillater grundig kontakt mellom partiklene, og det hele resulterer i en fast
25 proppemiddelpakke etter herding. Hvis det ikke oppnås en slik kontakt, vil det foreligge en meget svakere proppemiddelpakke.

Skum kan i stedet for viskøse fluider benyttes for å bære
30 proppemidlet til frakturen og avsette proppemiddel på rik-

tig lokasjon for bruk. Skummet er et stabilt skum som kan suspendere proppemidlet inntil dette er plassert i frakturen på hvilket tidsrom skummet brytes. Midler andre enn skum eller viskøse fluider kan benyttes for å bære proppemidlet inn i en fraktur der dette er ønsket.

Videre kan harpiksbelagt, partikkelformig materiale, f.eks. sand, benyttes i en brønnboring for "sandkontroll". Ved denne anvendelse fylles en sylindrisk struktur med proppemiddel, f.eks. harpiksbelagt partikkelformig materiale, og det hele innføres i brønnboringen for å virke som filter eller en skjerm for å kontrollere eller eliminere tilbakestrøm av sand eller andre proppemidler eller partikler fra underjordiske formasjoner. Karakteristisk er den sylindriske struktur en ringformet struktur med indre og ytre vegger av duk eller gitter. Dukåpningsstørrelsen for duken er tilstrekkelig til å holde det partikkelformige, belagte harpiksmaterialet i den sylindriske struktur og la fluidene i formasjonen passere gjennom.

Mens brukbare proppemidler er kjent, ville det være en fordel å tilveiebringe proppemidler med forbedrede trekk som god tilbakeflyt, god kompresjonsstyrke så vel som god langtidskonduktivitet, dvs. permeabilitet, ved de høye lukningstrykk som er til stede i den underjordiske formasjon. Tilbakestrøm henger, som diskutert ovenfor, sammen med å holde proppemidlet i den underjordiske formasjon. Kompresjonsstyrke henger sammen med å tillate proppemidlet å motstå kreftene innen den underjordiske formasjon. Høy konduktivitet innvirker direkte på den fremtidige produksjonsgrad for brønnen. Det vil være spesielt fordelaktig å tilveiebringe slike proppemidler fra råstoffer som kan oppnås og prosesseres til relativt lave og moderate omkostninger, så

vel som en prosess for fremstilling av disse, slik at den dannede partikkel vil gi mindre slitasje i det utstyr som benyttes for innføring via borehullet, på grunn av den lave massedensitet og den glatte overflate.

- 5 Et separat område for foreslått bruk er ved vannfiltrering. I mange industrielle og ikke-industrielle situasjoner er det et behov for å være i stand til å ekstrahere faststoffer fra en strøm av vann. Det foreligger et vidt spektrum av filtreringssystemer utarbeidet for å møte disse krav. De
- 10 fleste av disse systemer benytter et fast partikkelformig materiale for å danne en filtreringspakke gjennom hvilket vannet inneholdende faststoffene, strømmer. Partiklene (filtreringsmediet) holder tilbake faststoffer i porerommet i pakken og tillater vann å passere gjennom (med et lavere
- 15 faststoffinnhold). Periodisk må filteret spyles tilbake for å fjerne fangede faststoffer slik at filtreringsprosessen kan fortsette. Filtreringsmedier bør ha følgende trekk:
- et høyt partikkeloverflateareal slik at det er mange muligheter for å fange faststoffer,
 - 20 • lavest mulig densitet slik at antallet kg som er nødvendig for å fylle filteret, og den strømningsmengde som er nødvendig for tilbakespyling (en prosess som utvider volumet av filterpakken), begge deler minimaliseres,
 - være syre-/base-/oppløsningsmiddelresistent slik at mediets integritet er upåvirket av nærværet av disse stoffer,
 - 25 • være ikke-toksiske av art slik at uønskede kjemikalier ikke løses ut i vannstrømmen som filtreres, og
 - ha evnen til å kunne lages i forskjellige størrelser
 - 30 (20/40 mesh, 16/30 mesh, osv.) og densiteter slik at

filterpakker kan utarbeides for å ekstrahere en varietet av partikler.

Eksempler på i dag benyttede filtreringsmedier er sand, keramer, aktivert trekull og valnøttskall.

- 5 En gjenstand for foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe proppemidler omfattende et fyllstoff av finfordelte mineralstoffer eller finfordelte mineralstoffer og fibere, bundet av et bindemiddel.

- 10 En ytterligere gjenstand for oppfinnelsen er å tilveiebringe filtreringsmedier for ekstrahering av faststoffer fra en vannstrøm, omfattende et fyllstoff av finfordelte mineralmaterialer eller finfordelte mineralmaterialer og fibere, bundet med polymer.

- 15 Nok en gjenstand for oppfinnelsen er å tilveiebringe fremgangsmåter for anvendelse av proppemidler eller filtreringsmedier omfattende et fyllstoff av finfordelte mineralmaterialer eller finfordelte mineralmaterialer og fibere, bundet med bindemiddel.

- 20 Nok en gjenstand ifølge oppfinnelsen er å tilveiebringe metoder for bruk av proppemidler eller filtreringsmedier omfattende et fyllstoff av finfordelte mineralmaterialer eller finfordelte mineraler og fibere, bundet med polymer.

Disse og andre gjenstander for oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse.

- 25 Nedenfor følger en kort beskrivelse av tegningene i beskrivelsen der like elementer er identifisert ved samme henvisningstall.

- Figur 1 viser et prosessflytskjema for en første utførelsesform av en prosess for fremstilling av partikler ifølge oppfinnelsen.
- Figur 2 viser et prosessflytskjema for en andre utførelsesform av en prosess for fremstilling av partikler ifølge oppfinnelsen.
- Figur 3 viser et prosessflytskjema for en tredje utførelsesform av en prosess for fremstilling av partikler ifølge oppfinnelsen.
- Figur 4 viser et prosessflytskjema av prosessen ifølge figur 3, modifisert til å inkludere resirkulering av partikler.
- Figur 5 viser en første utførelsesform av en partikkel av proppemiddel eller filtreringsmedium ifølge oppfinnelsen.
- Figur 6 viser en andre utførelsesform av en partikkel av proppemiddel eller filtreringsmedium ifølge oppfinnelsen.
- Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en komposittpartikkel for proppemiddel- eller filtreringsmedier omfattende fyllstoffpartikler, f.eks. finoppdelte mineralmaterialer eller finoppdelte mineralmaterialer og fibere, bundet av et egnet organisk eller uorganisk bindemiddel. Et typisk organisk bindemiddel er en fenolresolharpiks eller en fenolisk novolakharpiks. Typiske uorganiske bindemidler er silikater som natriumsilikat, fosfater som polyfosfatglass, borater eller blandinger derav, f.eks. silikat og fosfat.

Fyllstoffpartiklene kan være hvilke som helst av et antall typer av kommersielt tilgjengelige, finoppdelte mineralmaterialer eller finoppdelte mineralmaterialer og korte fibre. De finoppdelte mineralmaterialer inkluderer minst en
5 fra gruppen omfattende silika (kvertssand), alumina, mica, metasilikat, kalsiumsilikat, kalcin, keolin, talkum, zirkonia, bor og glass. Slike fibre omfatter minst en valgt fra gruppen bestående av oppmalte glassfibre, oppmalte keramiske fibre, oppmalte karbonfibre og syntetiske fibre,
10 med et mykningspunkt over rundt 93°C (200°F) for å ikke å brytes ned, mykne eller agglomerere under fremstilling eller bruk.

De herværende komposittpartikler er vanligvis sfæriske. Komposittpartiklene har en sfæritet på minst 0,7, fortrinnsvis minst 0,85, aller helst minst 0,90, målt i henhold til API-metode RP56, del 5.
15

Komposittpartiklene fremstilles ved å blande fyllstoffpartikler valgt fra minst en av gruppen bestående av finoppdelte mineralmaterialer og eventuelt egnede kortere fibre, med minst et bindemiddel. Særlig fremstilles komposittpartiklene ved å blande fyllstoffpartiklene med en første andel bindemiddel for å danne i det vesentlige homogene kjernepartikler av granulert produkt omfatter fyllstoffpartikler og den første andel bindemiddel. Med "i det vesentlige
20 homogen" menes at kjernepartikkelen har fravær av en stor substratpartikkel slik det f.eks. er vanlig for belagte sandproppemidler. For å styrke komposittpartiklene kan den andre del av bindemidlet være belagt på kjernepartikler av granulert produkt. Kjernebindemidlene er fortrinnsvis forherdet. Ytterbeleggharpiksene er herdbare eller forherdet.
25
30

For foreliggende søknads formål benyttes uttrykkene "herdet" og "fornettet" om hverandre for den herding som skjer i et organisk bindemiddel. Imidlertid har uttrykket "herdet" også en bredere betydning dit hen at uttrykket generelt omfatter herding av et hvilket som helst bindemiddel, organisk eller uorganisk, for å danne et stabilt materiale. For eksempel kan fornetning, ionebinding og/eller fjerning av oppløsningsmiddel for å danne et bundet materiale i sin endelige, herdede form, anses som herding. Således kan kun fjerning av oppløsningsmiddel fra et organisk bindemiddel før fornetning være, men må ikke være herding avhengig av hvorvidt det tørre, organiske bindemiddel foreligger i endelig, hardgjort form.

Eventuelt blir de ikke-belagte komposittpartikler eller de belagte proppemiddelpartikler tørket, men ikke herdet (f.eks. fornettet) og undergår så en mekanisk raffinering av overflaten for å jevne denne ut og gjøre den i det vesentlige sfærisk av form.

Komposittpartiklene som beskrevet ifølge oppfinnelsen, har spesielle og unike egenskaper som kontrollert plastisitet og elastisitetsoppførsel. På grunn av disse unike egenskaper kan komposittpartiklene anvendes som eneste proppemiddel i en 100% proppemiddelpakke (i den hydrauliske fraktur) eller som en delvis erstatning av eksisterende kommersielt tilgjengelige keramiske og/eller sandbaserte proppemidler, harpikksbelagte og/eller ikke-belagte, eller som blandinger mellom disse. Komposittpartiklene kan også benyttes som det eneste medium i en 100% filtreringspakke eller blandes med andre filtreringsmedier.

Etter at de er brakt på plass, vil komposittpartiklene som benyttes som proppemidler, forbedre tilbakestrømningskontrollen for pakken og redusere dannelse og generering av finfordelte stoffer når de benyttes til å fylle 100% av
5 frakturen eller benyttes i en kombinasjonspakke med andre kommersielt tilgjengelige proppemidler. Brakt på plass vil komposittpartiklene også sterkt redusere de skadelige virkninger av innstøping og etterfølgende generering av finfordelte stoffer (som er et resultat av denne prosessen) som
10 vanligvis forbindes med bruken av andre kommersielt tilgjengelige proppemidler. Reduksjon i dannelsen av finfordelte stoffer kan skyldes den elastiske art av kompositten og dennes evne til bedre å kunne fordele nedhullpåkjenningene. En kombinasjon av alle disse egenskaper hos kompositt-
15 partiklene fører til en økning i pakkens konduktivitet/permeabilitet.

Valget av de nedenfor spesifiserte volumandeler av finfordelte mineralmaterialer og syntetisk bindemiddel gir overraskende god bøyerestensstyrke, noe som også er et mål
20 for en stålkuleberegnet styrke og hardhet (Brinell-styrke). Dette er en meget viktig faktor for anvendelse av de foreliggende materialer som proppemidler. Bøjestyrkene er generelt noe høyere når kvartssand benyttes som mineralmateriale i stedet for aluminiumoksid.

25 Proppemidlet ifølge oppfinnelsen har en høyere resistens mot kompresjonskrefter enn visse keramiske proppemidler og har derfor en mindre kornsvikt. Dette reduserer punktbelastninger og genererer mindre finfordelte stoffer (som kan skade frakturkonduktiviteten) enn det erfaring vil få en
30 til å tro bare ut fra de absolutte verdier for bruddstyrke-

ne. Den foretrukne sfærisitet ϕ er større enn 0,9, spesielt på grunn av bruken av egnede etterprosesseringsmålinger.

Oppfinnelsen tilveiebringer også forbedrede metoder for bruk av de ovenfor beskrevne partikler som media for vann-
5 filtrering eller som herdbare og/eller forherdede proppemidler for behandling av underjordiske formasjoner.

Fyllstoffpartiklene ifølge oppfinnelsen kan benyttes med en hvilken som helst konvensjonell proppemiddelharpiks. Typen harpiks og fyllstoff som utgjør proppemidlet, vil avhenge
10 av et antall faktorer inkludert den sannsynlige lukkebelastning, formasjonstemperaturen og type formasjonsfluid.

Uttrykket harpiks inkluderer et bredt spektrum av høypoly- mere, syntetiske stoffer. Harpiks inkluderer termoherdende og termoplastiske materialer. Spesifikke termoherdere er
15 epoksy, fenoliske forbindelser som resol (en virkelig termoherdende harpiks) eller novolak (termoplastharpiks som gjøres termoherdende med et herdemiddel), polyesterharpiks og epoksymodifisert novolak som beskrevet i US-patent
4 923 714. Fenolharpiksen omfatter en hvilken som helst av
20 en fenolisk novolakpolymer; en fenolisk resolpolymer; en kombinasjon av fenolisk novolakpolymer og en fenolisk resolpolymer; en herdet kombinasjon av fenolisk/furanharpiks eller en furanharpiks for å danne en forherdet harpiks, se US-patent 4 694 905; eller et herdbart furan/fenolharpiks-
25 system som kan herdes i nærvær av en sterk syre og danne en herdbar harpiks, se US-patent 4 785 884. Fenolforbindelsene i de ovenfor nevnte novolak- eller resolpolymerer kan være fenoldeler eller bisfenoldeler. Resolharpiks er foretrukket. Spesifikke termoplaster er polyetylen, akrylonitrilbutadienstyren, polystyren, polyvinylklorid, fluorplaster,
30

polysulfid, polypropylen, styrenakrylonitril, nylon og fenyleneoksid. En annen typisk harpiks er lateks.

A. Fyllstoffpartikler

Fyllstoffpartiklene må være inerte overfor komponentene i den underjordiske formasjon, f.eks. brønnbehandlingsfluider, og være i stand til å motstå betingelser som temperatur og trykk i brønnen. Fyllstoffpartiklene, f.eks. finfordelte mineralmaterialer eller kombinasjoner av finfordelte slike og fibere, med forskjellige dimensjoner og/eller materialer, kan benyttes sammen. Fyllstoffpartiklene er fortrinnsvis monokrystallinske av art for å være mer slitasjemotstandsdyktige, og forbedrer derved evnen hos komposittpartikler til å motstå pneumatisk transport. Det er viktig at dimensjonene og mengdene av fyllstoffpartiklene så vel som type og mengde harpiks, velges slik at fyllstoffpartiklene forblir i harpiksen i proppemidlet og ikke blir løst blandet med proppemiddelpartiklene. Det at fyllstoffpartiklene holdes på plass, forhindrer at løse partikler tilstopper deler som duker i en olje- eller gassbrønn. Videre forhindrer denne vedhefting at løse partikler reduserer permeabiliteten i olje- eller gassbrønnen.

1. Finfordelte mineralmaterialer

De finfordelte mineralmaterialer inkluderer minst en fra gruppen omfattende silisiumdioksid (kvarssand), aluminiumoksid, mica, meta-silikat, kalsiumsilikat, kalcin, keolin, talkum, zirkoniumoksid, bor og glass. Mikrokrystallinske silisiumdioksid er spesielt foretrukket.

Partiklene av finfordelte mineralmaterialer har en størrelse i området fra rundt 2 til rundt 60 μm . Karakteristisk

- har mineralpartiklene en d_{50} på fra rundt 4 til rundt 45 μm og fortrinnsvis rundt 4 til rundt 6 μm . Parameteren d_{50} er definert som den diameter for hvilke 50% av vekten av partiklene har den angitte partikkeldiameter. Foretrukne fyllstoffer vil være av avrundet form heller enn vinklet for å minimalisere mengden skarpe kanter i matriksen av den dannede partikkel. Et eksempel på et slikt foretrukket mineralmateriale er mikrokrySTALLinsk IMSIL-silisiumdioksid fra Unimim Specialty Minerals, Elco, Illinois.
- 10 IMSIL-mikrokrySTALLinsk silisiumdioksidfyllstoffer fremstilles fra en inert, naturlig forekommende α -kvarts med en druelignende morfologi. Dette fyllstoff kan fuktes og dispergeres i et hvilket som helst oppløsningsmiddel- eller vannbasert system. Tabell A oppsummerer egenskapene for
- 15 dette fyllstoff.

Tabell A. Partikkelstørrelsesanalyse og -egenskaper

	Mikron	A-75	1240	A-30	A-25	A-15	A-10	A-8
Midlere %	300	-	-	-	-	-	-	-
Gjennom individuelle sik-	212	100,0	-	-	-	-	-	-
ter	160	99,89	-	-	-	-	-	-
	106	99,39	100,0	100,0	-	-	-	-
	75	97,79	99,98	99,99	-	-	-	-
	55	96,15	99,70	99,78	-	-	-	-
	45	95,00	98,60	99,60	100,0	-	-	-
	40	-	-	-	99,9	-	-	-
	20	-	-	-	96,0	100,0	-	-
	15	-	-	-	90,0	98,5	100,0	100,0
	10	-	-	-	77,0	92,0	98,5	99,3

	Mikron	A-75	1240	A-30	A-25	A-15	A-10	A-8
	5	-	-	-	51,0	65,2	76,0	87,0
Midlere partikkelstørrelse (μ)		12,0	8,7	8,2	6,5	3,9	2,4	2,1
Overflateareal (m^2/g)		1,3	0,9	1,1	1,0	1,3	1,6	2,0
Lyshet (TAP-PI)		82,0	84,1	84,1	84,7	85,2	85,8	86,4
Oljeabsorpsjon (g/100 g)		27	28	28	28	29	28	28
Fuktighet (%)		0,17	0,17	0,17	0,18	0,20	0,20	0,20
Vekt/fast gallon, tilsvarende:		22,07 lbs/gallon						ASTM D-153
Spesifikk gravitet		2,65 g/cm ³						ASTM C-128
Volumverdi		0,0453						ASTM C-29
pH-verdi		6,6						AFS 113-87-S
Refraktiv indeks		1,54-1,55						ASTM D-801
Hardhet		6,5 Mohs						Moh-skala

Flyveaske med et typisk SiO_2 -innhold mellom 40 og 60 vektprosent og et typisk Al_2O_3 -innhold mellom 20 og 40 vektprosent kan også benyttes som mineralmateriale for å spare materialomkostninger for visse krav. Den typiske kornstørrelse for dette materialet (d_{50}) er opptil 35 μm , slik at det fremdeles kan gjennomføres en nedmaling til den foretrukne verdi på 4 til 6 μm . Flyveasken bør ha en mini-

mal mengde karbon, hvis nærvær kan svekke proppemiddelpartiklene.

2. Fibere

Fibrene kan være av en hvilken som helst kommersielt tilgjengelige type korte fibere. Slike fibere inkluderer minst en valgt fra gruppen oppmalte glassfibere, oppmalte keramiske fibere, oppmalte karbonfibere, naturlige fibere og syntetiske fibere, f.eks. fornettede novolakfibere, med et mykningspunkt over typiske utgangstemperaturer for blanding med harpiks, f.eks. minst rundt 93°C (200°F), for ikke å brytes ned, bli myke eller agglomerere.

De typiske glass for fibere er E-glass, S-glass og AR-glass. E-glass er en kommersielt tilgjengelige kvalitet av glassfibere som karakteristisk finner anvendelse for elektriske formål. S-glass benyttes for sin styrke, og AR-glass benyttes for sin alkaliresistens. Karbonfibere er av grafittert karbon. De keramiske fibere er karakteristisk aluminiumoksid, porselen eller andre vitrøse materialer.

Fiberlengdene ligger i området fra rundt 6 mikron til rundt 3200 mikron (ca. 1/8 tomme). Foretrukne fiberlengder ligger i området fra rundt 10 mikron til rundt 1600 mikron og helst i området fra rundt 10 mikron til rundt 800 mikron. En typisk fiberlengde er fra rundt 25 til 1600 mikron (fra rundt 0,001 til rundt 1/16 tomme). Fortrinnsvis er fibrene kortere enn den største lengde av substratet. Egnede, kommersielt tilgjengelige fibere er oppmalte glassfibere med lengder på 2500 til rundt 800 mikron (0,1 til rundt 1/32 tomme); oppmalte keramiske fibere med lengde 25 mikron; oppmalte karbonfibere med lengde 250 til 350 mikron samt KEVLAR-aramidfibere med lengde 12 mikron. Fiberdiameteren

(eller for fibere som har ikke-sirkulært tverrsnitt, en hypotetisk dimensjon lik diameteren for en hypotetisk sirkel med et areal lik tverrsnittsarealet for fiberen) ligger fra rundt 1 til rundt 20 mikron. Lengde:diameter-forhold kan
 5 ligge fra rundt 5 til rundt 175. Fiberen kan ha et rundt, ovalt, kvadratisk, rektangulært eller et annet egnet tverrsnitt. En kilde for fibere med rektangulært tverrsnitt kan være oppkuttet arkmateriale. Slikt oppkuttet arkmateriale vil ha en lengde og et rektangulært tverrsnitt. Det rektangulære tverrsnitt har et par kortere sider og et par relativt lengre sider. Forholdene mellom lengdene for de kortere sider og de lengre sider er karakteristisk rundt 1:2-10. Fibrene kan være rette, krympede, krøllet eller kombinasjoner derav.

15 B. Harpikser

1. Resolharpikser

Fenol-aldehydresolharpiksen har et fenol:aldehyd-molarforhold fra rundt 1:1 til rundt 1:3 og karakteristisk fra rundt 1:1 til rundt 1:1,95. En foretrukken metode for fremstilling av resolharpiks er å kombinere fenol med en kilde
 20 for aldehyd som formaldehyd, acetaldehyd, furfural, benzaldehyd eller paraformaldehyd under alkalisk katalyse. Under en slik reaksjon er aldehydet til stede i molart overskudd. Det er foretrukket at resolharpiksen har et molforhold fenol:formaldehyd fra omkring 1:1,1 til 1:1,6. Resolene kan være konvensjonelle resoler eller modifiserte resoler. Modifiserte resoler er beskrevet i US-patent 5 218 038. Slike modifiserte resoler fremstilles ved omsetning av aldehyd med en blanding av usubstituert fenol og minst et fenolisk

materiale valgt blant arylfenol, alkylfenol, alkoksyfenol og aryloksyfenol.

Modifiserte resolharpikser inkluderer alkoksymodifiserte resolharpikser. Blant alkoksymodifiserte resolharpikser er
 5 metoksymodifiserte resolharpikser foretrukket. Imidlertid er den fenoliske resolharpiks som er mest foretrukket, den modifiserte ortobenzyleterholdige resolharpiks som fremstilles ved omsetning av en fenol og et aldehyd i nærvær av en alifatisk hydroksyforbindelse inneholdende to eller fle-
 10 re hydroksygrupper pr. molekyl. I en foretrukken modifikasjon av prosessen gjennomføres reaksjonen også i nærvær av en monohydroksyalkohol.

Metallionkatalysatorer som er brukbare ved fremstilling av de modifiserte fenoliske resolharpikser omfatter salter av
 15 de toverdige ioner Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ni, Fe, Pb, Ca og Ba. Tetraalkoksyttitaniumforbindelser med formelen $Ti(OR)_4$, der R er en C_{3-8} alkylgruppe er også brukbare katalysatorer for denne reaksjonen. En foretrukken katalysator er sinkacetat. Disse katalysatorer gir fenolisk resolharpikser der
 20 den overveiende mengde av broer som forener de fenoliske kjerner, er ortobenzyleterbroer med den generelle formel $-CH_2(OCH_2)_n-$, der n er lite, helt tall.

2. Fenolaldehyd-novolakpolymerholdige harpikser

En utførelsesform av oppfinnelsen benytter harpiks som om-
 25 fatter fenolaldehyd-novolakpolymer. Novolaken kan være en hvilken som helst novolak som benyttes med proppemidler. Novolaken kan oppnås ved omsetning av en fenolisk forbindelse og et aldehyd i et sterkt surt område. Egnede, sure katalysatorer omfatter de sterke mineralsyrer som svovel-,
 30 fosfor- og saltsyre så vel som organiske sure katalysatorer

som oksalsyre eller paratoluensulfonsyre. En alternativ måte for fremstilling av novolaker er å omsette en fenol og et aldehyd i nærvær av tonestige, uorganiske salter som sinkacetat, sinkborat, mangansalter, koboltsalter, osv.

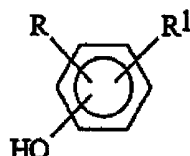
- 5 Valget av katalysator kan være viktig for å styre produksjonen av novolaker som har forskjellige forhold mellom orto- eller parasubstituering med aldehyd på fenolringen, f.eks. favoriserer sinkacetatortosubstituering. Novolaker som er anrikt på ortosubstituering, dvs. høyortonovolaker, 10 kan være foretrukket på grunn av høyere reaktivitet ved ytterligere fornetning for polymerutvikling. Høyortonovolaker er beskrevet av Knop og Pilato i "Phenolic Resins", sidene 50-51 (1985) (Springer-Verlag). Høyortonovolaker er definert som novolaker der minst 60% av den totale harpiksorto-
- 15 substituering og parasubstituering er ortosubstituering, fortrinnsvis er således minst 70% av denne totale substituering ortosubstituering.

- Novolakpolymeren omfatter typisk fenol og aldehyd i et molart forhold fra rundt 1:0,85 til rundt 1:0,4. Et hvilket 20 som helst egnet aldehyd kan benyttes for dette formål. Aldehydet kan være formalin, paraformaldehyd, formaldehyd, acetaldehyd, furfural, benzaldehyd eller andre aldehydkilder. Formaldehyd selv er foretrukket.

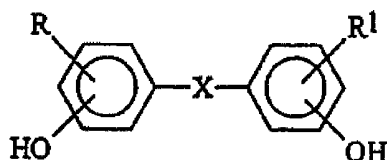
- Novolakene som benyttes ifølge oppfinnelsen, er generelt 25 faststoffer og foreligger i form av flak, pulvere, osv. Molekylvekten for novolaken vil variere fra rundt 500 til 10 000, fortrinnsvis fra 1000 til 5000, avhengig av den tilsiktede bruk. Molekylvekten for novolakene i foreliggende beskrivelse av oppfinnelsen er på vektmidlere molekyl-
- 30 vektbasis. Høyortonovolakharpikser er spesielt foretrukket.

Harpiksblandingen omfatter karakteristisk minst 10 vektprosent novolakpolymer, helst minst rundt 20 vektprosent novolakpolymer og aller helst fra rundt 50 til 70 rundt vektprosent novolakpolymer. Resten av harpiksblandingen kan
 s inkludere fornetningsmidler, modifiserere eller andre eggede bestanddeler.

Den fenoliske del av novolakpolymeren er valgt blant fenoler med formel I eller bisfenoler med formel II:



I, og



II

10

I formlene er R og R¹ uavhengig alkyl, aryl, arylalkyl eller H. I formel II står R og R¹ fortrinnsvis meta til den respektive hydroksygruppe på den respektive aromatiske ring. Hvis ikke annet er sagt, er alkyl definert til 1 til
 15 6 karbonatomer og aryl til 6 karbonatomer i ringen. I formel II er X en direktebinding, sulfonyl, alkyliden som eventuelt er substituert med halogen, cykloalkyliden eller halogenert cykloalkyliden. Alkyliden er en toverdige, organisk rest med formel III:



5

Når X er alkyliden, velges R^2 og R^3 uavhengig blant H, alkyl, aryl, arylalkyl, halogenert alkyl, halogenert aryl og halogenert arylalkyl. Når X er halogenert alkyliden, er ett eller flere av hydrogenatomene i alkylidendelen med formel II erstattet med et halogenatom. Fortrinnsvis er halogenatomet fluor eller klor. Videre er det halogenerte cykloalkyliden fortrinnsvis substituert med fluor eller klor på cykloalkylidendelen.

10

En typisk fenol med formel I er fenol per se.

15

Typiske bisfenoler med formel II omfatter bisfenol A, bisfenol C, bisfenol E, bisfenol F, bisfenol S eller bisfenol Z.

20

25

30

Foreliggende oppfinnelse inkluderer novolakpolymerer som inneholder en hvilken som helst av fenolene med formel I, bisfenolene med formel II eller kombinasjon av en eller flere av fenolene med formel I og/eller en eller flere av bisfenolene med formel II. Novolakpolymeren kan eventuelt være modifisert ytterligere ved tilsetning av VINSOL®, epoksyharpikser, bisfenol, vokser eller andre kjente harpiksadditiver. En metode for fremstilling av en alkylfenol-modifisert fenolnovolakpolymer er å kombinere en alkylfenol og fenol i et molart forhold over 0,05:1. Denne kombinasjon omsettes med en kilde for formaldehyd under sur katalyse eller under katalyse av toverdig metall som Zn eller Mn. Under denne reaksjon er kombinasjonen av alkylfenol og fenol til stede i molart overskudd i forhold til tilstedevæ-

rende formaldehyd. Under sure betingelser er polymeriseringen av de metylolerte fenoler en hurtigere reaksjon enn den opprinnelige metylolering fra formaldehydet. Som en konsekvens bygges det opp en polymerstruktur bestående av fenoliske og alkylfenoliske kjerner, bundet sammen med metylenbroer, og i det vesentlige uten frie metylolgrupper. Når det gjelder metallionkatalyse, vil polymeriseringen føre til metylol og benzylliske etere som deretter brytes ned til metylenbroer, og sluttproduktet er i det vesentlige fritt for metylolgrupper.

C. Fornetningsmidler og andre additiver

For praktiske formål herder fenoliske novolaker ikke ved oppvarming, men forblir oppløselige og smeltbare hvis ikke en herder (et fornetningsmiddel) er til stede. Ved herding av en novolak, benyttes således et fornetningsmiddel for å overvinne manglene hos alkylbrogruppene til å omdanne harpiksen til en uoppløselig, usmeltbar tilstand.

Egnede fornetningsmidler omfatter heksametylentetramin (HEXA), paraformaldehyd, oksazolidiner, melaminharpiks eller andre aldehyddonorer og/eller de ovenfor beskrevne resolpolymerer. Hver av disse fornettere kan benyttes per se eller i kombinasjoner med andre fornettere. Resolpolymeren kan inneholde substituert eller usubstituert fenol.

Harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen omfatter karakteristisk opptil 25 vektprosent HEXA og/eller opptil rundt 90 vektprosent resolpolymerer, basert på den totale vekt av beleggsblandingen. Der HEXA er det eneste fornetningsmiddel, omfatter HEXA fra rundt 5 til rundt 25 vektprosent av harpiksen. Der fenolaldehydresolpolymeren er det eneste fornetningsmiddel, inneholder harpiksen fra rundt 20 til

rundt 90 vektprosent av resolpolymeren. Blandingen kan også omfatte kombinasjoner av disse fornettere.

Additiver benyttes i spesielle tilfeller for spesielle krav. Harpikssystemene ifølge oppfinnelsen kan inkludere en
5 vid varietet av additivmaterialer. Harpiksen kan også inkludere ett eller flere andre additiver, f.eks. et koblingsmiddel som en silan, for å fremme adhesjon mellom belegg og et substrat, et silikonsmøremiddel, et fuktemiddel, en surfaktant, fargestoffer, risleevnemodifiserere (som risle-
10 kontrollmidler og flytforbedrere) og/eller antistatiske midler. Surfaktantene kan være anioniske, ikke-ioniske, kationiske, amfotære eller blandinger derav. Visse surfaktanter virker også som flytkontrollmidler. Andre additiver inkluderer fuktighetsresistensadditiver eller varmstyrkeadditiver.
15 ditiver. Selvfølgelig kan additivene tilsettes i kombinasjon eller enkelt.

D. Fremstilling av resoler

En typisk måte for fremstilling av resoler er å bringe en fenol i en reaktor, tilsette en alkalisk katalysator som
20 natriumhydroksid eller kalsiumhydroksid og aldehyd, f.eks. en 50 vektprosentig oppløsning av formaldehyd, og å omsette bestanddelene under forhøyet temperatur inntil den ønskede viskositet av fritt formaldehyd er oppnådd. Vanninnholdet justeres ved destillasjon. Elastisitetsgivende midler eller
25 myknere som bisfenol A eller acajounøttolje, kan også være til stede for å forbedre bindemiddelelastisiteten eller plastisiteten. Andre kjente additiver kan også være til stede.

E. Fremgangsmåte for fremstilling av novolakpolymer

For å fremstille fenoliske novolakpolymerer med en eller flere fenoler med formel I, blir fenolen blandet med sur katalysator og oppvarmet. Deretter blir et aldehyd, f.eks.
5 en 50 vektprosentig oppløsning av formaldehyd, satt til den varme fenol og katalysatoren ved forhøyet temperatur. Vann som dannes ved reaksjonen, fjernes ved destillasjon, og man oppnår en smeltet novolak. Den smeltede novolak blir så avkjølt og omgjort til flak.

10 For å fremstille novolakpolymerer med bisfenoler med formel II, blir bisfenolen blandet med et oppløsningsmiddel som n-butylacetat, ved forhøyet temperatur. En sur katalysator, f.eks. oksal- eller metansulfonsyre, tilsettes så og blandes med bisfenolen, og deretter tilsettes et aldehyd, karakteristisk formaldehyd. Reaktantene kokes under tilbake-
15 løp. Det skal påpekes at fremstillingen av novolakharpiksen kan skje under sur katalyse eller under katalyse av toverdige metaller som Zn eller Mn, der bisfenolen er til stede i større enn ekvimolar mengde i forhold til aldehydkilden.
20 Etter tilbaketilbake løp blir vann samlet ved azeotropisk destillasjon med n-butylacetat. Etter fjerning av vannet og n-butylacetat omgjøres harpiksen til flak for å oppnå harpiksprodukter. Alternativt kan polymerene fremstilles ved bruk av vann som oppløsningsmiddel.

25 F. Omsetning av aldehyd med fenolaldehydnovolaker eller bisfenolaldehydnovolaker

Fenolaldehydnovolaker eller bisfenolaldehydnovolaker kan modifiseres ved omsetning av disse novolaker med en ytterligere mengde aldehyd ved bruk av basisk katalysator. Ty-

piske katalysatorer er natrium-, kalium-, barium- eller kalsium- (eller lime)- eller ammoniumhydroksid samt aminer.

Når det gjelder fenolaldehydpolymerer eller bisfenolaldehydpolymerer ligger molforholdet mellom tilsatt aldehyd og fenolisk del, beregnet på de monomere enheter i den fenoliske del i novolaken, fra 0,4:1 til 3:1 og fortrinnsvis fra 0,8:1 til 2:1. Dette gir en fornettbar (reaktiv) polymer med forskjellige kjemiske strukturer og generelt høyere molekylvekter enn resolpolymerene som oppnås i en enkelttrinnspesess som involverer en første blanding av bisfenolmonomerene og aldehyd med en alkalisk katalysator ved det samme molforhold for de kombinerte aldehyd og bisfenol. Videre kan man tenke seg å benytte forskjellige aldehyder på forskjellige trinn i polymerfremstillingen.

Disse polymerer kan brukes alene eller sammen med andre polymerer som fenolaldehydnovolaker, bisfenolaldehydnovolak eller kombinasjoner derav, som fornetningsmiddel eller som en komponent i fornetningsmidler. Når de aldehydmodifiserte polymerer benyttes som fornetningsmiddel, kan de benyttes med andre typiske fornetningsmidler som de som er beskrevet ovenfor for novolakpolymerer.

G. Metoder for fremstilling av proppemiddel eller filtre- ringsmedier

Etter fremstilling av harpiksen, blir fornetningsmiddel, harpiks og fyllstoffpartikler blandet ved betingelser som gir enten en forherdet eller herdbar harpiksblanding, etter ønske. Hvorvidt det fremstilles en harpiksblanding av forherdet eller herdbar type avhenger av et antall parametere. Slike parametere omfatter forholdet mellom novolakharpiks og herdemiddel; surhetsgrad i novolakharpiksen; pH-verdien

i resolharpiksen; mengden av fornetningsmiddel; blandings-
tiden for harpiksblandingen og fyllstoffpartiklene; tempe-
raturen i harpiksblandingen og fyllstoffpartiklene under
blandingen; katalysator (hvis noen) som benyttes under
5 blandingen, samt andre prosessparametere som kjent for fag-
mannen. Karakteristisk kan de forherdede eller herdbare
proppemidler inneholde resolharpiks i nærvær eller fravær
av novolakharpiks.

Vedlagte figur 1 viser et forenklet prosessflytskjema av en
10 første utførelsesform av en prosess for fremstilling av
proppemidler eller filtreringsmedier ifølge oppfinnelsen.
Her blir en bindemiddelstrøm 12 og en fyllstoffpartikkel-
strøm 14 matet til en høyintensitetsblander 9 under dannel-
se av en homogen slurrystrøm 5. Denne slurrystrøm 5 mater
15 en granulator 10, og det fremstilles en produktgranulat-
strøm 16. Bindemiddelstrømmen 12 inneholder harpiks, vann
og konvensjonelle additiver. Karakteristisk er harpiksen en
resol og kan virke som sitt eget fornetningsmiddel. Kob-
lingsmidler er også typiske additiver. En typisk granulator
20 10 er en Eirich R02-blander, produsert av Eirich Machines,
Inc., Gurnee, Illinois.

Karakteristisk kjøres granulatoren 10 som en satsprosess og
opereres som generelt beskrevet i EP 308 257 og US Re.
34 371. For eksempel beskriver EP 308 257 fremstilling av
25 keramiske partikler i en Eirich-maskin som beskrevet i US
3 690 622. Maskinen omfatter en roterbar sylindrisk behol-
der, en sentralakse som befinner seg i en vinkel til hori-
sontalplanet, en eller flere deflektorplater og minst en
roterbar slagimpeller, vanligvis lokalisert under apeks for
30 rotasjonsveien for den sylindriske beholder. Den roterbare
slagimpeller engasjerer materialet som blandes, og kan ro-

tere med høyere vinkelhastighet enn den roterbare sylindriske beholder.

Den følgende sekvens inntreffer i blandepelletisøren (granulator 10):

- 5 (1) kjernedannelse (nukleering) eller korndannelse på tidspunktet slurryen tilsettes nær slagimpelleren;
- (2) vekst av sfæroidene i løpet av hvilket tidsrom slagimpelleren dreier seg med langsom mer hastighet enn under nukleeringstrinnet; og
- 10 (3) polering eller glatting av overflatene av sfæroidene ved å slå av slagimpelleren og å tillate sylinderveholderen å rotere.

Mengden bindemiddel (harpiks) omfatter generelt fra rundt 10 til rundt 30 og fortrinnsvis fra rundt 10 til rundt 25 vektprosent av totale tørre materialer (harpiks, fyllstoff, osv.) som mates til granulatoren 10. Mengden bindemiddel er en vannfri verdi definert som mengden harpiks, f.eks. novolak og/eller resol, og additiver andre enn vann. Karakteristisk skjer blandingen i nærvær av et koblingsmiddel som gamma/aminopropyltriethoxysilan. Koblingsmidlet kan settes til blanderen 9 før eller forblendes med bindemiddelstrømmen 12. Karakteristisk er 0 til 50% av den totale bindemiddelstrøm 12 vann. Karakteristisk ligger blandetidene fra 1 til 5 minutter ved en pannerotasjonshastighet på 50 til 80 omdr./min. og en glatterhastighet på 1400 til 1600 omdr./min. Granuleringen eller nukleeringstiden ligger fra rundt 2 til rundt 10 minutter med en beholderhastighet på 25 til 45 omdr./min. og en glatterhastighet på 1400 til 1600 omdr./min. Poleringen er også kjent som "glatting".

30 Temperaturen i granulatoren 10 under trinnene ovenfor er fra 10°C til 40°C.

Strømmen 16 av granulert materiale føres så til en herdeapparat-
paratur 50. Karakteristisk er herdeapparaturen 50 en tør-
keovn som arbeider ved en oppholdstid for det granulerte
materiale på fra rundt $\frac{1}{2}$ til rundt 2 timer ved en tempera-
5 tur fra rundt 90°C til rundt 200°C, fortrinnsvis fra rundt
150°C til rundt 190°C. Dette gir en strøm 52 av herdet,
granulert produkt og som mates til en siktapparat 80 for
å gjenvinne en proppemiddelproduktstrøm 82 med på forhånd
bestemt produktstørrelse. En karakteristisk siktapparat
10 80 er f.eks. en vibrerende duk. En typisk ønsket proppemid-
delpartikkel har en d_{50} fra 0,4 til 0,8 mm, eller en par-
tikelstørrelse i området 20 til 40 mesh (0,43 til 0,85 mm)
eller 30 til 40 omdr./min.

Figur 2 viser en andre utførelsesform av en fremgangsmåte
15 for fremstilling av proppemidler eller filtreringsmedier
ifølge oppfinnelsen. Denne utførelsesform minner om proses-
sen i figur 1 bortsett fra at den granulerte materialstrøm
16 tilmates tørket, men uherdet til en raffineringsappara-
tur 15 for mekanisk å øke sfærisiteten av det granulerte
20 materialet til en sfærisitet på minst rundt 0,8 og fort-
rinnsvis minst rundt 0,85 og aller helst minst rundt 0,9,
og gir en strøm 17 av slikt mekanisk behandlet materiale.

Dette trinn gir en mekanisk raffinering av overflaten for å
gi denne en tilnærmet sfærisk form. For eksempel skjer det-
25 te karakteristisk ved enten å bringe granulene fra figur 2,
tørket ved 40°C, men ikke herdet, til granuleringspanne med
høyskråvinkel og høy rotasjonshastighet, eller ved å pro-
sessere dem i en SPHERONIZER-innretning som fremstilt av
Calcera Process Solutions Limited, Dorset, England, ved
30 400-1000 omdr./min. i fra rundt 3 til rundt 30 minutter.
Utjevning eller glatting skjer ved en fjerningsprosess

(slipeprosess) der partiklene er i en profilert roterende panne og kastes ut mot en sylindrisk vegg og rulles så tilbake på pannens flate.

Alternativt kan partiklene glattes og komprimeres ved val-
5 sing før herding.

Figur 3 viser et prosessflytskjema av en tredje utførelsesform av en fremgangsmåte for fremstilling av proppemidler eller filtreringsmedier ifølge oppfinnelsen.

Proessen ligner den i figur 2 bortsett fra at den herdede,
10 granulerte produktstrøm 52 mates til en belegningsapparat-
60 som belegger/impregnerer det herdede, granulerte materi-
alet fra strømmen 52 med ytterligere harpiks fra en andre
bindemiddelstrøm 61. Dette gir proppemiddelpartikler med en
kjerne av harpiks og fyllstoff, og der kjernen er belagt
15 med harpiks. Spesielt slipes den herdede (eller delvis her-
dede) strøm 52 av kjernepartikler ut fra herdeapparturen 50
og mates deretter til belegningsapparaturen 60. Belegnings-
apparaturen 60 er karakteristisk en profilert roterende
trommel eller en eller annen form for satsblander. Denne
20 roterende trommelapparat kan ha en rotasjonshastighet på
16-20 omdr./min. Karakteristisk blir den andre harpiksstrøm
61 forvarmet til 50-60°C og sprayet inn i den roterende
trommelapparat (inneholdende de dannede partikler) gjen-
nom en dyse med luftforstøvning. Denne roterende trommel-
25 apparatur arbeider som en satsprosess med en prosesstid på
fra rundt 5 til 20 minutter.

Hvis det benyttes en Eirich-blander R02 som belegningsappa-
ratur, arbeider denne ved en beholderrotasjonshastighet på
20-40, fortrinnsvis 30-35 omdr./min. og en glattehastighet

på 700-1100, fortrinnsvis 800-1000 omdr./min. med en bearbeidingstid på 2-10 minutter, fortrinnsvis 2-5 minutter.

Den andre bindemiddelstrøm 61 inneholder karakteristisk en oppløsning av harpiks, vann og konvensjonelle harpiksadditiver. Tørrvektforholdet for bindemiddelstrømmen 12 og den andre bindemiddelstrøm 61 er rundt 70-60:30-40. Den andre strøm 61 og strømmen 52 mates fortrinnsvis til belegningsapparturen 60 for å danne et vektforhold mellom harpiksen i den andre strøm (på vannfri basis) og ubelagte proppemiddeldpartikler på rundt 1 til 10 deler harpiks:95 deler ubelagte proppemiddeldpartikler. Harpiksen i den første bindemiddelstrøm 12 kan være lik eller forskjellig fra harpiksen i den andre bindemiddelstrøm 61. Når det alternativt er ønskelig med et proppemiddel med en herdbar harpiks i kjernen, kan ovnen 50 arbeide for kun å tørke det belagte proppemiddel.

Fortrinnsvis mates strømmen 16 til en ikke vist raffineringsapparat, f.eks. en raffineringsapparat 15 i figur 2 før herding/tørking i apparaturen 50.

Det belagte proppemiddel trer ut fra belegningsapparaturen 60 som den belagte proppemiddelstrøm 62 og mates så til herdeapparaturen 70.

Herdeapparaturen 70 er karakteristisk en kammertørker som oppvarmer proppemidlet fra en temperatur fra rundt 20°C til rundt 180°C på flate plater (eller det kan være en roasjonstørker). Herdeapparaturen 70 holder det belagte proppemiddel ved en egnet herdetemperatur, f.eks. fra rundt 120°C til rundt 180°C i en egnet herdetid, f.eks. fra rundt 0,5 til rundt 2 eller flere timer. Hvis det er ønskelig med

et herdbart belegg på et proppemiddel, vil herdeapparatet 70 arbeide for å tørke eller partielt å herde belegget.

Det herdete proppemiddel slippes ut fra herdeapparatet 70 som en strøm 72 av herdete proppemiddelpartikler som så
5 siktes i en siktapparat 80 for å oppnå en proppemiddelproduktstrøm 82 med et på forhånd bestemt partikkelstørrelsesområde. Et typisk, på forhånd bestemt partikkelstørrelsesområde er fra rundt 0,43 til rundt 0,85 mm (rundt 20 til rundt 40 mesh). En typisk sikteapparat 80
10 er en vibrasjonssikt. Partikler med en størrelse utenfor den på forhånd bestemt partikkelstørrelse slippes ut som strøm 84.

Figur 4 viser generelt prosessen ifølge figur 3 med et resirkuleringstrinn. Det granulerte materialet slippes ut fra
15 granulatoren 10 som en strøm 16 og føres til en tørker 20. Karakteristisk er denne enkammertørker som arbeider ved en temperatur fra rundt 30°C til 40°C i et tidsrom tilstrekkelig til å fjerne vann, og til at partiklene er tørre nok til ikke å klebe sammen. Karakteristiske tørketider ligger
20 fra rundt ½ til rundt 2 timer. På samme måte som med prosessen ifølge figur 3, kan et raffineringstrinn benyttes i tillegg på strømmen 16.

Tørket, granulert materialstrøm 22 mates så til en sikt 30. En typisk sikt 30 er en vibrasjonssikt. Siktede partikler
25 med på forhånd det bestemte størrelsesområdet slippes ut som en siktet strøm 32. Partikler med en størrelse over det på forhånd bestemte område slippes ut som en første resirkuleringsstrøm 34 som føres til en knuser 40, og så resirkuleres til granulatoren 10. En karakteristisk på forhånd
30 bestemt dukstørrelse for disse kjernepartikler er fra rundt

0,17 til rundt 0,43 mm (fra rundt 8 til rundt 20 mesh). Et annet ønsket størrelsesområde er 0,43 til 0,85 mm (20 til 40 mesh). Partikler med mindre størrelse enn den på forhånd bestemte resirkuleres til granulatoren 10 som en andre re-sirkuleringsstrøm 36.

Den siktede strøm 32 føres til herdeapparatet 50. Denne kan være en kammertørker som herder materialet på flate plater, og som arbeider ved en temperatur fra 120°C til 200°C, fortrinnsvis fra 150°C til 190°C i et tidsrom tilstrekkelig til å gi en ønsket grad av herding. Typisk herdetid ligger i området ½ til 2 timer. Imidlertid kan dette herdetid utelates, og partiklene kan kun bli tørket, hvis partiklene i den siktede strøm 32 har den tilstrekkelige grad av (eller mangel på) herding.

De herdede (eller partielt herdede) partikler i strømmen 52 av proppemiddelpartikler slippes så ut fra herdeapparatet 50 og mates til belegningsapparatet 60.

Et typisk utgangsmateriale for operasjonen for prosessen i figur 4 kan oppsummeres som vist i tabell 1.

Tabell 1 Utgangsmateriale

Fyllstoff:	kvartssand $d_p = 8 \mu m$	$\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$						
Bindemiddel:	plastiphan P2102* (72% harpiks i P2102)	$\rho = 1,23 \text{ g/cm}^3$						
Sammensetning								
	Vektprosent				Volum-%			
	P2102	fyll- stoff	resol	fyll- stoff	P2102	fyll- stoff	resol	fyll- stoff
Pregranulat Eirich-	16	84	12,1	87,9	29,1	70,9		

blander (= QP65)								
Produkt etter belegning (= QP65c)	20	80	15,3	84,7	35	65		

* Tilgjengelig fra Borden Chemical, Inc.

Karakteristisk operasjon av prosessen i figur 4 er oppsummert som vist i tabell 2.

Tabell 2

Miksing/granulering	
Utstyr:	Eirich-blander R02
Sammensetning:	84 vektprosent fyllstoff, 16 vektprosent P2102
Bearbeiding:	- satsprosess - blandetid 2 minutter (beholder 64 min⁻¹, glatter 1500 min⁻¹) - granuleringstid 3-5 minutter (beholder 32 min⁻¹, glatter 1500 min⁻¹) - fuktighetskorreksjon (avhengig av partikkelstørrelsen i fyllstoffet ved tilsetning av vann eller fyllstoff; regel: høyere fuktighet = større korn) - visuell prosesskontroll på prøver for kornstørrelse/granuleringstid
Tørring	kammertørker/rotasjonsovn
Utstyr:	60°C/1 time
Bearbeiding:	
Sikting	vibrasjonssikt
Utstyr:	18/30 mesh (0,38/0,64 mm)
Bearbeiding:	

Miksing/granulering	
Herdeutstyr:	kammertørker
Bearbeiding:	oppvarming 20-160°C/2 timer 180°C/1-2 timer materiale på flate plater
Belegningsutstyr:	rotasjonsplate eller Eirich-blander
Sammensetning:	5 vektprosent plastiphan P2102, 95 vektprosent granulatsats
Bearbeiding:	prosess a) roterende plate TR10 rotasjon 16-20 min ⁻¹ forvarming P2102 50-60°C dyse med luftforstøvning bearbeidingstid 10 minutter b) Eirich-blander R02 beholder 32 min ⁻¹ glatter 900 min ⁻¹ forvarming P2102 50-60°C væskedosering i satsen prosesstid 3 minutter
Herdeutstyr:	kammertørker/rotasjonsovn
Bearbeiding:	180°C/1-2 timer oppvarming 20-180°C/2 timer materiale på flate plater
Sikteutstyr:	vibrasjonssikt
Bearbeiding:	18/30 mesh (0,38/0,64 mm)

Proppemidlene kan også fremstilles ved modifisering av prosessen ovenfor ved ekstrudering av pellets i en ekstruder

og så mekanisk å gjøre pelleten sfæriske (i stedet for å granulere sfæriske pellets som i en Eirich-blander).

H. Proppemiddelpartikkel

Figur 5 viser en proppemiddelpartikkel 10 omfattende fyll-
5 stoffpartikler 20 og en harpiks 15.

Figur 6 viser en belagt proppemiddelpartikkel 110 med en kjerne 112 av harpiks 15 og fyllstoffpartikler 24, belagt med et andre harpiksbelegg 25.

I. Komposittpartikkelparametere

10 De følgende parametere er nyttige når man skal karakterisere komposittproppemiddelpartikler og komposittfiltreringsmediepartikler ifølge oppfinnelsen.

Komposittpartiklene ifølge oppfinnelsen har generelt en densitet lettere enn konvensjonell sand. Fortrinnsvis har
15 proppemiddelpartiklene en massedensitet på 1,1-1,5 g/cm³ (70-95 lb/ft³). De har en sfærisitet på større enn 0,7, fortrinnsvis større enn 0,85, og helst større enn 0,9. Volumprosentandelen fyllstoffpartikler i komposittproppemidlene er 60 til 85 volumprosent, fortrinnsvis fra rundt 60
20 til rundt 75 volumprosent og aller helst fra rundt 65 til rundt 75 volumprosent. Vektprosentandelen fyllstoffpartikler i komposittpartiklene er fra rundt 70 til rundt 90%. Vektprosentandelen fyllstoffpartikler i kjernen for en belagt proppemiddelpartikkel er typisk fra rundt 80 til rundt
25 90%. Komposittpartikkel- d_{50} -verdien ligger fra rundt 0,4 til rundt 0,8 mm. For belagte proppemidler er tørrvektforholdet mellom den første andel bindemiddel og den andre andel bindemiddel 70-60:30-40. Komposittpartiklene ligger in-

nen et størrelsesområder fra rundt 0,1 til rundt 2 mm (fra rundt 4 til rundt 100 mesh), basert på US Standard Sieve Series, fortrinnsvis i størrelsesområdet av et 20/40 mesh (0,43/0,85 mm) materiale basert på API, metode RP 56, del 4.

Knust materiale < 4% av forherdede proppemidler ved 27,6 MPa 4000 psi lukningsbelastning er definert som målt i henhold til følgende prosedyre: API-metode RP 56, prosedyredel 8.

Støvnivåene måles som turbiditet ved API-metode RP 56, del 7.

Sfærisiteten bestemmes ved API-metode 56, del 5.

Kjemisk inerthet bør være sammenlignbar med Jordan-silikasand (20/40 mesh (0,43/0,85 mm)) når det gjelder resistens mot hydrokarboner og natriumhydroksidoppløsning ved pH lik 12. Syremotstandsevne bestemmes ved API-metode RP 56, del 6. Alkaliresistensen bestemmes ved resistens mot natriumhydroksidoppløsning ved pH 12 og 93°C (200°F) i 48 timer. pH-verdien skal holdes ved 12 ved tilsetning av kaustikk etter behov. Egenskapene og opptredenene for proppemidlet bør ikke forandre seg ved eksponering til alifatiske eller aromatiske hydrokarboner i 96 timer ved 93°C (200°F). Hydrokarbonet må ikke forandre farge under testen.

J. Bruk av komposittpartikler

Komposittpartiklene som beskrevet ifølge oppfinnelsen, har spesielle og unike egenskaper som kontrollert plastisitet- og elastisitetsoppførsel. På grunn av disse unike egenskaper kan komposittpartiklene bringes inn som eneste prop-

pemiddel i en 100% proppemiddelpakke (i den hydrauliske fraktur) eller som en del av erstatning av eksisterende kommersielt tilgjengelige keramiske og/eller sandbaserte proppemidler, harpiksbelagte og/eller ubelagte, eller som
5 blandinger mellom disse. Komposittpartiklene kan også benyttes som eneste medium i en 100% filtreringspakke eller blandet med andre filtreringsmedier.

Når metoden ifølge oppfinnelsen benytter et proppemiddel med en forherdet harpiksblending, blir proppemidlet brakt
10 inn i den underjordiske formasjon uten behov for ytterligere herding i formasjonen.

Når metoden benytter et proppemiddel med en herdbar harpiksblending, kan metoden videre omfatte herding av den herdbare harpiksblending ved eksponering av harpiks-
15 blandingen til tilstrekkelig varme og trykk i den underjordiske formasjon for å forårsake fornetning av harpiksene og konsolidering av proppemidlet. I enkelte tilfeller kan en aktivator benyttes for å lette konsolidering av et herdbart proppemiddel. I en annen utførelsesform som benytter en
20 herdbar harpiksblending på proppemidlet, omfatter metoden videre lavtemperatursyre-katalysert herding ved temperaturer helt ned til 21°C (70°F). Et eksempel på lavtemperatursyre-katalysert herding er beskrevet i US-patent 4 785 884.

Videre kan harpiksholdig, partikkelformig materiale benyttes ved å fylle en sylindrisk struktur med harpiksholdig, partikkelformig materiale, dvs. proppemiddel, og innføre dette i brønnboringen. Når det er på plass, er de forbedrede egenskaper ifølge oppfinnelsen av fordel fordi proppemidlet vil herde og virke som et filter eller en skjerm for
30 å eliminere tilbakestrømning av sand, andre proppemidler

eller partikler fra underjordiske formasjoner. Dette er en signifikant fordel for å eliminere tilbakestrøm av partikler i utstyret oppe.

De her beskrevne komposittpartikler er spesielt fordelaktige på grunn av sin rundhet. Dette forbedrer konduktiviteten der partiklene benyttes alene som et proppemiddel eller sammen med andre proppemidler i flersjiktspakker. Flersjiktspakker er ved definisjon ikke i partielle monosjikt som benyttes i US-patent 3 659 651. I partielle monosjikt er det partikler i brønnen som berører frakturveggene, men ikke berører hverandre. I flersjiktspakker fyller i motsetning til dette proppemidlet frakturen, og produksjonen skjer gjennom proppemidlets porøsitet.

Eksemlene 1 - 12

Oppfinnelsen skal forklares i større detalj nedenfor med tolv blandinger som tolv utførelsesformer og med modifikasjoner av de ovenfor beskrevne prosesser i figurene 1-3. Som angitt ovenfor, viser de vedlagte tegninger:

Figur 1: En første utførelsesform av en fremgangsmåte for fremstilling av komposittpartikler ifølge oppfinnelsen.

Figur 2: En andre utførelsesform av en fremgangsmåte for fremstilling av komposittpartikler ifølge oppfinnelsen.

Figur 3: En tredje utførelsesform av en fremgangsmåte for fremstilling av komposittpartikler ifølge oppfinnelsen.

Tolv blandinger ble tildannet til å ha de sammensetninger som er oppsummert i tabell 3. Volumandelene henviser til ferdig herdet "komposittproppemiddel", mens vekten henviser til blandingen før granulering. Kwartssand ("Q" indikerer kvarts) har et SiO_2 -innhold $> 98,3\%$, en oppmalingsfinhet, $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ og en densitet på $2,63 \text{ g/cm}^3$. Aluminiumoksidet (antydnet ved "A") har $\geq 99\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, en oppmalingsfinhet, $d_{50} = 7,5 \mu\text{m}$ og en densitet på $3,96 \text{ g/cm}^3$. En fluid fenolformaldehydresolharpiks (symbolisert ved "P") og en viskøs resolharpiks (antydnet ved "F") ble benyttet som syntetiske harpikser med vann som oppløsningsmiddel. Fenolformaldehydresolene som ble benyttet i denne prosess, har et forhold fenol:formaldehyd på 1:1,1 til 1:1,9. Karakteristiske forhold ligger fra rundt 1:1,2 til 1:1,5. Finheten for kvartssanden og de andre fyllstoffer kan også benyttes i området $d_{50} = 3-45 \mu\text{m}$.

Tabell 3

Eksempel nr.	Mineral		Syntetisk harpiks		Oppløsningsmiddel
1	860 g	65% Q v/v	215 g	35% P v/v	20 g
2	927 g	70% Q v/v	185 g	30% P v/v	18 g
3	993 g	75% Q v/v	155 g	25% P v/v	15 g
4	1267 g	65% A v/v	215 g	35% P v/v	20 g
5	1365 g	70% A v/v	185 g	30% P v/v	18 g
6	1492 g	75% A v/v	255 g	25% P v/v	15 g

Bruken av resolharpiks F i samme andeler i eksemplene 1-6 gir blandingene respektivt 7 til 12.

Disse blandinger ble først komprimert ved 53 MPa til teststaver med dimensjoner 5 mm x 5 mm x 56 mm og anbrakt i en tørr boks ved 160°C til 240°C og herdet i 10 minutter. I lys av evnen til granulering, var blandingene med 65 volumprosent mineral, som generelt hadde den høyeste bøyeresistens, foretrukket for bearbeiding til proppemiddelgranulater med kornstørrelser fra rundt 0,4 mm til rundt 0,8 mm (20/40 mesh) i henhold til prosessen ifølge figur 1.

Eksemlene 13 - 18

Partikler tørket ved 80°C ifølge fremgangsmåten i henhold til figur 2, men ikke herdet, ble underkastet mekanisk raffinering på overflaten for å jevne denne og bringe den til tilnærmet sfærisk form. Dette ble gjennomført enten ved å bringe granulene i en granuleringspanne med høy tiltvinkel og høy rotasjonshastighet, eller ved prosessering i en SPHERONIZER-innretning ved 400-1000 omdr./min. i 3-30 minutter. Denne utjevning skjedde ved en fjerningsprosess (slipeprosess) der partiklene i en profilert rotasjonspanne ble kastet ut mot en sylindrisk vegg og så rullet tilbake på platen.

I henhold til fremgangsmåten ifølge figur 3 ble de ferdigherdede partikler dannet ved å bruke ca. 70 vektprosent av det endelige, syntetiske harpiksinnhold og deretter overflatebelagt med de gjenværende 30 vektprosent av den syntetiske harpiks på en roterende skive.

De individuelle partikler som er oppsummert i tabell 4, serienummerert, ble produsert og undersøkt for å bestemme hovedparametrene som densitet, sfærisitet og Brinellhardhet:

Eksempel nr. 13, blanding ifølge eksempel 1, fremstilt ved fremgangsmåten ifølge figur 1.

Eksempel nr. 14, blanding ifølge eksempel 1, fremstilt ved fremgangsmåten ifølge figur 2, med senere glatting i en
5 SPHERONIZER-innretning.

Eksempel nr. 15, blanding ifølge eksempel 1, fremstilt ved fremgangsmåten ifølge figur 3, med andre herding i en tørrboks.

Eksempel nr. 16, blanding ifølge eksempel 1, fremstilt ved
10 fremgangsmåten ifølge figur 3, med andre herding i en ro-
tasjonsovn.

Eksempel nr. 17, blanding ifølge eksempel 7, fremstilt ved fremgangsmåten ifølge figur 1.

Eksempel nr. 18, blanding ifølge eksempel 10, fremstilt ved
15 fremgangsmåten ifølge figur 1.

Tabell 4

Eksempel nr.	Massedensitet (g/cm ³)	Korndensitet (g/cm ³)	Sfærisitet	Brinell- hardhet (MPa)
13	1,12	1,87	0,82	123,7
14	1,19	1,98	0,84	102,3
15	1,29	2,15	0,92	151,0
16	1,14	1,90	0,92	129,0
17	1,12	1,87	>0,8	<100,0
18	1,44	2,40	0,85	105,2

I disse eksempler ble eksempel 15 funnet å være spesielt lovende for den tilsiktede bruk, og egenskapene ble studert i større detalj. De følgende data fra tabell 5 ble funnet for virkningen av herdetemperaturen med en herdetid på 30 minutter, på bøyestyrken for prøvestykkene fra eksempel nr. 15. De tillot også konklusjoner når det gjelder andre styrkekarakteristika:

Tabell 5

Herdetemperatur	Bøyestyrke
160°C	89 MPa
180°C	72 MPa
200°C	81 MPa
220°C	80 MPa
240°C	72 MPa
260°C	26 MPa
280°C	22 MPa
300°C	22 MPa

- 10 En knusetest i henhold til API RP 56/60, modifisert som følger, ble også foretatt på en prøve fra eksempel nr. 15, herdet i 30 minutter ved 180°C:
- a) En knusecelle med diameter 31 mm ble fylt med granulat til en høyde på 10 mm.
 - 15 b) Kompresjonsbelastningen ble øket i trinn til rundt 100 MPa (14 500 psi) og man noterte deformeringen av granulatpakken ved to testtemperaturer, nemlig 20°C og 125°C.

De oppnådde resultater er oppsummert i tabell 6.

Tabell 6

Trykk (MPa)	Trykk (psi)	Deformasjon (mm) @ 20°C	Deformasjon (mm) @ 125°C
0,29	42		0,06
0,54	78	0,08	
0,60	87		0,10
1,16	168		0,16
1,23	178	0,13	
2,90	420		0,27
3,10	449	0,23	
5,92	858		0,40
6,29	912	0,34	
12,00	1739		0,65
12,60	1826	0,50	
24,25	3514		0,95
25,19	3651	0,77	
36,57	5300		1,36
37,69	5462	1,03	
49,10	7116		1,80
50,15	7268	1,31	
61,48	8910		2,21
61,98	8983	1,60	
74,33	10772		2,55
75,77	10981	1,90	
87,27	12648		2,83
88,58	12838	2,18	
98,12	14220		3,01

Trykk (MPa)	Trykk (psi)	Deformasjon (mm) @ 20°C	Deformasjon (mm) @ 125°C
99,30	14391	2,37	

De følgende verdier fra tabellene 7 og 8 ble også bestemt for den samme prøve:

Tabell 7. Bruddstyrke i komposittproppemiddelpakken

52 MPa	0,99 vektprosent brekkasje
69 MPa	2,39 vektprosent brekkasje
86 MPa	4,18 vektprosent brekkasje
103 MPa	7,10 vektprosent brekkasje

5

Tabell 8. Partikkelstørrelsesfordeling

Maskevidde i mm	Holdt tilbake, vektprosent	Kumulativ, vektprosent
1,0	0,0	100,00
0,8	1,32	98,68
0,71	4,62	94,06
0,63	15,47	78,59
0,50	48,15	30,44
0,40	27,06	3,38
0,25	3,88	0,00
<0,25	0,0	-

Syreoppløseligheten for dette eksempel nr. 15 var i henhold til API RP 56/60 4,4 vektprosent.

Eksemplene 19 - 21

Tabellene 9 og 10 viser anbefalte parameterverdier og virkelige parametere for eksemplene 19 - 21, tildannet ved fremgangsmåten ifølge figur 3.

Tabell 9

Målt egenskap	Anbefalte gren- ser	Eksempel 19	Eksempel 20		Eksempel 21
API nominell maskevidde	20/40	20/40	20/40	20/40	20/40
Harpiksinhold, tap ved brenning (LOI), vektprosent	-	14,6	16,7	15,5	-
Herdbart harpiksinhold, % av LOI	-	0,2	0,4	-	-
Partikkelstørrelsesfordeling					
US standard sikt nr. (mm)		Vektprosent holdt tilbake			
		Eksempel 20A "as is"	Eksempel 20B "omsiktet"		
16 (1,19)	≤ 0,1	0,0	0,0	-	-
18 (1,00)	-	-	-	0,0	0,0
20 (0,84)	-	0,0	0,0	0,0	-
-23 (0,80)	-	-	-	-	1,3
25 (0,71)	-	13,5	1,3	1,5	4,6
-28 (0,63)	-	-	-	-	15,5
30 (0,589)	-	41,0	16,7	18,7	-
35 (0,50)	-	26,0	29,4	33,0	48,2

Målt egenskab	Anbefalte grenser	Eksempel 19	Eksempel 20		Eksempel 21
US standard sikt nr. (mm)			Eksempel 20A "as ls"	Eksempel 20B "omsiktet"	
40 (0,42)	-	14,6	41,8	46,8	-
-42 (0,40)	-	-	-	-	27,0
50 (0,297)	-	4,8	10,7	0,0	-
60 (0,25)	-	-	-	-	3,4
panne (< 0,297 eller < 0,25)	<1,0	0,1	0,1	0,0	0,0
TOTAL	100,0 ± 0,5	100,0	100,0	100,0	100,0
in-size, -20+40 mesh, (0,0,43-0,85 mm)	≥ 90,0	95,1	89,2	100,0	95,3
Middlere partikeldiameter, tommer (mm)	-	0,023 (0,59)	0,020 (0,50)	0,021 (0,52)	-
Turbiditet, NTU (FTU)	≤ 500	60	80	-	-

Tabell 10

Målt egenskap	Anbefalte grenser	Eksempel 19	Eksempel 20	Eksempel 21
Knuseresistens ø lukningsstrykk, psi (MPa)	Vektprosent dannede finfordelte stoffer			
15000 (103)	≤ 10	5,4	12,8	7,1
12500 (86)		3,4	8,5	4,2
10000 (69)		1,9	5,5	2,4
7500 (52)		0,9	3,6	1,0
6000 (41)		-	2,6	-
5000 (36)		-	2,2	-
4000 (28)	≤ 4	-	2,0	-
3000 (21)		-	1,8	-
2000 (14)		-	1,6	-
Krumbein-formfaktorer	rundhet	0,8	0,7	0,9
sferisitet	≥ 0,9	0,8	0,8	0,8
	≥ 0,9			

Målt egenskap	Anbefalte grenser	Eksempel 19	Eksempel 20	Eksempel 21
Knuseresistens Ø lukningsstrykk, psi (MPa)	Vektprosent dannede finfordelte stoffer			
Syreoppløselighet, vektprosent	≤ 1,0	4,4	0,27	< 1
Clustere, vektprosent	≤ 1,0	1,1	1,5	5
Massedensitet, g/cm ³ (lb _m /ft ³)	≤ 1,6 (100)	1,29 (80,5)	1,21 (75,5)	1,22 (76,2)
Absolutt densitet (partikkel), g/cm ³ (lb _m /gal)	≤ 2,65 (22,1)	2,22 (18,5)	2,13 (17,8)	2,10 (17,5)
Vektprosent genererte, finfordelte stoffer				
Knusemotstandsevne** Ø lukningsstrykk 10000 psi (69 MPa)	5,5	-	6,2	

**Aromatisk oppløsningsmiddeleffekt: 20°F (93°C), 96 timer aromatisk oppløsningsmiddel ND.

Tabell 11 viser konduktivitets- og permeabilitetsdata. Tabell 12 oppsummerer testprosedyrene for egenskaper oppsummert for proppemidler fra de forskjellige eksempler.

Tabell 11 Korttidskonduktivitet og permeabilitet fra eksempel 20 proppemidler

200°F (93°C) deionisert vann mellom rustfrie stålplater	Eksempel 20A prøve "as is"	Eksempel 20B unntatt > 40 partikler
Lukningstrykk, psi (Mpa)	Konduktivitet, md-ft (permabilitet, darcy)	
2000 (14)	3251 (143)	4209 (181)
4000 (28)	1080 (53)	960 (47)
6000 (41)	216 (11)	253 (13)
8000 (56)	80 (4)	88 (5)

Tabell 12

Målt egenskap	Prosedyre
Syreoppløselighet	API RP-56, del 6
Absolutt densitet (partikkel)	API RP-60, del 8
Massedensitet	API RP-60, del 8
Clustere (agglomerering)	API RP-56, del 5.5
Knuseresistens	API RP-56/60, del 8/7
Partikkelstørrelsesfordeling	API RP-56/60, del 4
Korttidskonduktivitet	API RP-61
Turbiditet	API RP-56, del 7, metode 1, modifisert

Mens spesielle utførelsesformer av sammensetninger og metodeaspekter ifølge oppfinnelsen er beskrevet, skal det være klart at det kan foretas mange modifikasjoner og endringer uten å gå utenfor oppfinnelsens ånd og ramme. I henhold til dette er oppfinnelsen ansett kun begrenset av rammen for de vedlagte krav.

P a t e n t k r a v

1. Komposittpartikkel, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:
en i det vesentlige homogent formet partikkel omfattende:
en første andel av et bindemiddel og fyllstoffpartikler dispergert i den første andel av bindemidlet, hvorved den første andel er i det minste delvis herdet;
hvorved partikkelstørrelsen for fyllstoffpartiklene ligger i området fra rundt 0,5 til rundt 60 μm , og komposittpartikkelen har en sfærisitet på minst rundt 0,7; og
en eventuelt andre andel av et bindemiddel er belagt på den dannede partikkel;
idet komposittpartikkelen består av 60 til 85 volumprosent av fyllstoffpartiklene.
2. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at sfærisiteten er minst rundt 0,85.
3. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at sfærisiteten er minst rundt 0,9.
4. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den videre omfatter et element valgt blant gruppen omfattende oppmalte glassfibere, oppmalte keramiske fibere, oppmalte karbonfibere, naturlige fibere og syntetiske fibere med et mykningspunkt på minst rundt 93°C.

5. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittpartikkel-
massedensiteten ligger i området fra rundt 1,1 til
rundt 1,5 g/cm³ (fra rundt 70 til rundt 95 lb/ft³).
6. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at bindemidlet består i
det vesentlige av minst ett element valgt fra grup-
pen omfattende uorganisk bindemiddel, epoksyharpiks,
novolakharpiks og resolharpiks og videre i det ve-
sentlige består av eventuelle fornetningsmidler og
konvensjonelle additiver.
7. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at bindemidlet omfatter
en høyortoharpiks, heksametylentetramin, en silan-
adhesjonspromoter, et silikonsmøringsmiddel, et fuk-
temiddel og en surfaktant.
8. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittpartiklene
har diametre mellom 0,43 og 0,85 mm (mellom 20 og 40
mesh) og omfatter et belegg av et sjikt av syntetisk
harpiks.
9. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittpartiklene
har diametre mellom 0,64 og 0,85 mm (mellom 30 og 40
mesh) og omfatter et belegg av et sjikt av syntetis-
ke harpiks.
10. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittpartiklene
har diametre mellom 0,17 og 0,43 mm (mellom 8 og 20

mesh) og omfatter et belegg av et sjikt av syntetiske harpiks.

11. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er av et finoppdelt mineral.
12. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er til stede i en andel av fra rundt 60 til rundt 75
volumprosent av komposittpartikkelen.
13. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er til stede i en andel av fra rundt 65 til rundt 75
volumprosent av komposittpartiklene.
14. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at bindemidlet omfatter
et element fra gruppen bestående av en feno-
lisk/furanharpiks, en furanharpiks og blandinger
derav.
15. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at bindemidlet omfatter
et bisfenolaldehydnovolakpolymer.
16. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel bin-
demiddel omfatter en resolharpiks.
17. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel bin-
demiddel omfatter resolharpiks modifisert med gamma-

aminopropyltrietoksysilan som virker som koblingsmiddel mellom fyllstoff og den syntetiske harpiks.

18. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel av
bindemiddel omfatter resolharpiks med et fe-
nol:formaldehyd-forhold lik 1:1,1 til 1:1,95.
19. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel av
bindemiddel omfatter resolharpiks med et fe-
nol:formaldehyd-forhold lik 1:1,2 til 1:1,6.
20. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel av
bindemiddel omfatter herdet bindemiddel.
21. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel bin-
demiddel omfatter et herdebindemiddel og den andre
andel bindemiddel omfatter et herdbart bindemiddel.
22. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
omfatter minst et mineral, valgt blant gruppen om-
fattende silika (kvarssand), alumina, mica, meta-
silikat, kalsiumsilikat, kalcin, keolin, talkum,
zirkonia, bor og glass.
23. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er minst ett mineral valgt blant kvartssand og alu-
miniumoksid.

24. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
omfatter flyveaske.
25. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er et mineral med en kornstørrelse, d_{50} , på 4 til 6
 μm .
26. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er et mineral med en kornstørrelse, d_{50} , på 4 til 10
 μm .
27. Komposittpartikkel ifølge krav 1, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er av mineralsubstans, og andelen av mineralsubstans
er fra rundt 70 til 90 vektprosent av komposittpar-
tikkelen.
28. Fremgangsmåte for fremstilling av en komposittpar-
tikkel ifølge krav 1, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at fremgangsmåten omfatter blan-
ding av fyllstoffpartiklene, den første andel
bindemiddel, minst en valgt blant vann og et orga-
nisk oppløsningsmiddel, og eventuelle additiver, for
å til danne en blanding og å justere agglomererings-
oppførselen for fyllstoffpartiklene; å underkaste
blandingen agglomerativ granulering; og herding av
den første andel av bindemidlet.
29. Fremgangsmåte ifølge krav 28, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den agglomerative

granulering av blandingen gjennomføres ved å bringe blandingen i kontakt med en roterende skive.

30. Fremgangsmåte ifølge krav 28, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den agglomerative granulering av blandingen gjennomføres ved spraying av blandingen.
31. Fremgangsmåte ifølge krav 28, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene, den første andel av bindemidlet, minst en valgt blant vann og et organisk oppløsningsmiddel samt eventuelle additiver, blandes for å tildanne blandingen og å justere plastisiteten i blandingen; at blandingen så granuleres i plastisk tilstand for å danne de formede partikler; og at den første del av bindemidlet i de formede partikler så herdes.
32. Fremgangsmåte ifølge krav 28, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den agglomerative granulering gjennomføres ved ekstrudering som strenger, kutting av disse til fragmenter og forming av fragmentene under innvirkning av sentrifugalkraften til sfæriske granuler.
33. Fremgangsmåte ifølge krav 31, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at de formede partikler glattes og komprimeres ved valsing før fornetning av bindemidlet.
34. Fremgangsmåte ifølge krav 31, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at de formede partikler etter at den første del av bindemidlet er herdet,

belegges med den andre del av bindemidlet og herdes en gang til.

35. Fremgangsmåte ifølge krav 31, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at oppløsningsmidlet
tørkes etter granulering og de formede partikler et-
ter tørking, men før herding av den første andel av
bindemidlet, belegges med harpiks.
36. Fremgangsmåte for behandling av en hydraulisk indu-
sert fraktur i en underjordisk formasjon som omgir
en brønnboring, k a r a k t e r i s e r t
v e d at fremgangsmåten omfatter innføring av kom-
posittpartikler ifølge krav 1 i frakturen.
37. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at en multisjiktspakke
omfattende komposittpartiklene tildannes i formasjo-
nen.
38. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at den første andel bin-
demiddel i det vesentlige består av en resolharpiks.
39. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at proppemidlet videre
omfatter innføring av partikler valgt blant minst en
fra gruppen omfattende sand, sintret keramiske par-
tikler og glasskuler.
40. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at sandpartiklene omfat-
ter harpiksbelagte sandpartikler.

41. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at sfærisiteten for kom-
posittpartiklene er minst rundt 0,85.
42. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittpartiklene
har diametre mellom 0,43 og 0,85 mm (mellom 20 og 40
mesh) og omfatter et belegg av et sjikt av syntetisk
harpiks.
43. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at komposittpartiklene
har diametre mellom 0,17 og 0,43 mm (mellom 8 og 20
mesh) og omfatter et belegg av et sjikt av syntetisk
harpiks.
44. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er av et finoppdelt mineralmateriale.
45. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at andelen av fyllstoff-
partikkelsubstans er fra rundt 65 til rundt 75 vo-
lumprosent av komposittpartikkelen.
46. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
omfatter flyveaske.
47. Fremgangsmåte ifølge krav 36, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fyllstoffpartiklene
er av et mineral med en kornstørrelse, d_{50} , på 4 til
10 μm .

48. Fremgangsmåte for vannfiltrering, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten omfat-
ter føring av vann gjennom en filtreringspakke om-
fattende komposittpartiklene ifølge krav 1.

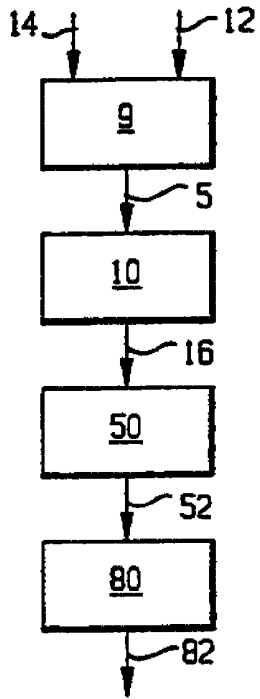


FIG. 1

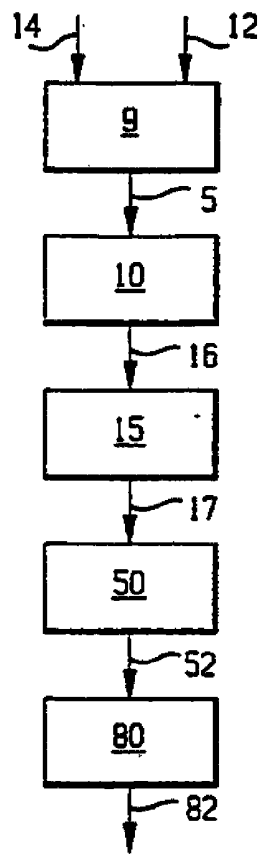


FIG. 2

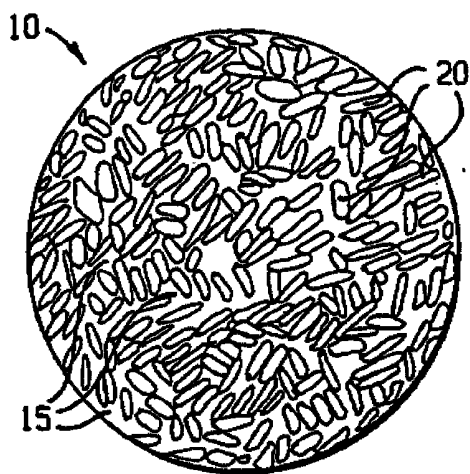


FIG. 5

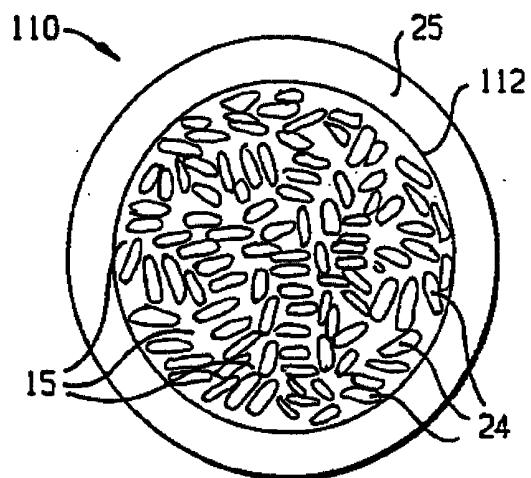


FIG. 6

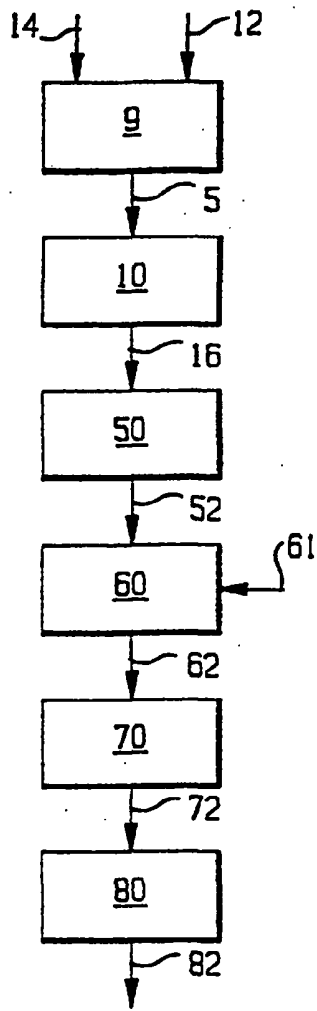


FIG. 3

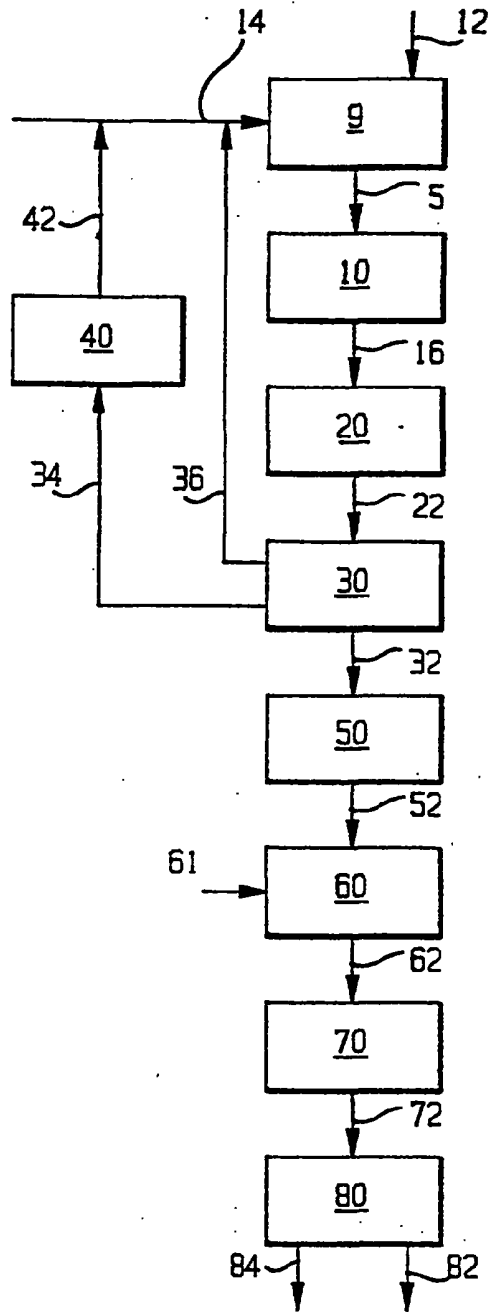


FIG. 4