



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101989900087587</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>03/11/1989</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>03/05/1991</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
E	21	B		

Titolo

**ARGILLA ORGANOFILA E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE.**

3 NOV. 1989

2225 3A/89

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Argilla organofila e procedimento per la sua preparazione"

di: ENIRICERCHE S.p.A.

Inventori: Fausto MIANO, Enrico BORGARELLO.

\* \* \*

RIASSUNTO

Un procedimento per la produzione di una argilla organofila comprende:

- a) la macinazione e la raffinazione di una argilla greggia del gruppo smectite per ottenere un'argilla macinata e raffinata;
- b) la sostituzione dei cationi scambiabili dell'argilla raffinata con cationi sodio o ammonio, mediante trattamento di scambio;
- c) il contatto dell'argilla scambiata con un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato per ottenere un'argilla organofila; e
- d) il recupero dell'argilla organofila dai prodotti dello stadio c) che precede.

L'argilla organofila così ottenuta è particolarmente utile quale agente tissotropico in mezzi organici, specialmente nei fanghi di perforazione a base oleosa.

\* \* \*

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un'argilla organofila, il procedimento per la sua preparazione ed il suo impiego quale

agente tissotropico.

Sono note nella tecnica argille organofile derivate da un minerale di argilla, generalmente del gruppo smectite, mediante sostituzione dei cationi inorganici scambiabili con un composto di ammonio quaternario contenente almeno un gruppo alchile a lunga catena, capace di rendere idrofobica la superficie dell'argilla così trattata. Le argille organofile trovano utilizzazione in vari settori quali agenti tissotropici. Per questa tecnica nota si rimanda alle descrizioni dei brevetti U.S. 2.531.427, U.S. 2.531.812, U.S. 2.996.506, U.S. 3.537.994, U.S. 3.974.125, U.S. 4.081.496 e U.S. 4.116.866.

Si è ora trovato, secondo la presente invenzione, che è possibile ottenere una argilla organofila, dotata di buone caratteristiche tissotropiche, trattando un'argilla raffinata con un composto aromatico polinucleare solfonato, previo scambio dell'argilla stessa con ioni sodio o ammonio.

In accordo con ciò, in un primo aspetto, la presente invenzione riguarda la preparazione di un'argilla organofila mediante un procedimento caratterizzato dai seguenti stadi:

- a) macinazione e raffinazione di una argilla greggia del gruppo smectite per ottenere un'argilla macinata e raffinata;
- b) sostituzione dei cationi scambiabili dell'argilla raffinata con cationi sodio o ammonio, mediante trattamento di scambio;
- c) contatto dell'argilla scambiata con un composto

aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato per ottenere un'argilla organofila; e

- d) recupero dell'argilla organofila dai prodotti dello stadio c) che precede.

Le argille che vengono sottoposte al procedimento della presente invenzione sono convenientemente quelle del gruppo smectite. Esempi di queste sono bentonite, come la bentonite del Wyoming, montmorillonite, ectorite, saponite e simili.

#### Stadio (a).

Secondo il procedimento della presente invenzione, l'argilla greggia viene dapprima sottoposta a trattamenti di macinazione e raffinazione per produrre un'argilla macinata e raffinata. Più in particolare si può procedere sottoponendo dapprima l'argilla ad una macinazione ad umido, ad esempio in blender, oppure a secco, ad esempio in un mulino a sfere e continuando il trattamento fino ad ottenere particelle solide di grandezza inferiore a circa 125 micrometri. L'argilla macinata viene quindi dispersa in acqua e alla dispersione viene aggiunto un agente ossidante allo scopo di eliminare i contaminanti organici, in particolare la flora batterica. Questo trattamento viene convenientemente effettuato utilizzando acqua ossigenata quale agente ossidante ed operando a temperature relativamente elevate, ad esempio a temperature dell'ordine di 80 gradi C. La dispersione risultante viene infine sottoposta a trattamenti di separazione dei componenti diversi dall'argilla, specialmente i componenti

abrasivi come la sabbia. Nel modo più conveniente questa separazione viene effettuata mediante centrifugazione.

Stadio (b).

Nello stadio (b) del procedimento della presente invenzione viene effettuata una sostituzione dei cationi scambiabili dell'argilla raffinata con cationi di sodio o ammonio, mediante trattamento di scambio. A questo scopo l'argilla raffinata viene posta successivamente a contatto con una base e con un sale del catione che si intende scambiare. Più in particolare l'argilla centrifugata, proveniente dallo stadio (a) che precede, viene dispersa in una soluzione acquosa di idrossido di sodio o di ammonio, operando convenientemente con una concentrazione dei solidi dell'ordine di 5% in peso. Vengono utilizzati allo scopo idrossidi di sodio o ammonio acquosi con concentrazione da 0,01 a 1,0 N e con un pH del mezzo di circa 9-9,5. Quindi la dispersione viene centrifugata ed il solido separato viene ridisperso, ad una concentrazione da 0,01 a 4% in peso, in una soluzione acquosa di un sale, preferibilmente un sale cloruro di sodio o ammonio rispettivamente. Questi trattamenti vengono ripetuti finchè nel supernatante la concentrazione degli ioni calcio scende a circa 10 mg/l e quella degli ioni alluminio a circa 1 mg/l, per una concentrazione dell'argilla nella dispersione dell'ordine di 1% in peso. Le particelle ottenute dopo i trattamenti di scambio presentano convenientemente una grandezza da 1 a 3 micrometri. Le operazioni di scambio sopra descritte possono

essere rese più rapide operando in bagno ad ultrasuoni, ciò che consente anche di ridurre ulteriormente la grandezza delle particelle. Alla fine dei trattamenti l'argilla scambiata viene recuperata, ad esempio per centrifugazione e sottoposta a lavaggio per dispersione in acqua demineralizzata finchè la conducibilità della fase acquosa scende al di sotto di 100-200 micro Siemens/centimetro.

Stadio (c).

Nello stadio (c) del procedimento della presente invenzione l'argilla scambiata viene posta a contatto con un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato per ottenere un'argilla organofila.

Con composto aromatico polinucleare a nuclei condensati solfonato, si intendono i prodotti della solfonazione del naftalene, dell'antracene, del fenantrene o di altri idrocarburi policiclici condensati, eventualmente sostituiti con uno o più gruppi alchilici a corta catena, ad esempio con una lunghezza di catena da 1 a 4 atomi di carbonio. Allo scopo sono ancora utili i prodotti della solfonazione di miscele idrocarburiche formate da o contenenti composti aromatici polinucleari ad anelli condensati, come ad esempio quelli derivanti dalla reazione tra anidride solforica e olio combustibile da steam cracking. Quest'ultimo è la frazione idrocarburica residua dei procedimenti di produzione di etilene ed altre olefine inferiori mediante pirolisi di nafte e gasoli. Una tale frazione idrocarburica

presenta un contenuto elevato di composti aromatici ed almeno 50% in peso di questi sono composti aromatici biciclici o policiclici ad anelli condensati e ciò valutando secondo la norma ASTM D-3239-81. I solfonati di olio combustibile da steam cracking, ed il procedimento per la loro preparazione, sono ad esempio descritti nella domanda di brevetto Europa N. di pubblicazione 233.951. Sono infine utili per i presenti scopi i prodotti della condensazione tra formaldeide e composti aromatici polinucleari ad anelli condensati solfonati, ad esempio i prodotti della condensazione di formaldeide con acido naftalensolfonico, descritti nel brevetto U.S. 3.277.162.

In pratica i composti organici solfonati, utili per gli scopi della presente invenzione, sono composti aromatici polinucleari ad anelli condensati solfonati, solubili in acqua, con un peso molecolare superiore a 200 fino a circa 3.000. Essi sono utilizzabili sia singolarmente che in miscela, in forma di acido solfonico libero o in forma di sale, ad esempio un sale di metallo alcalino o di ammonio.

Secondo il procedimento della presente invenzione l'argilla scambiata, ottenuta nello stadio (b) che precede, viene sospesa in acqua fino ad un contenuto di solidi da 0,5 a 5,0% in peso e ad una tale sospensione viene aggiunto il composto organico solfonato in soluzione acquosa. Convenientemente l'aggiunta del composto organico solfonato viene seguita con il metodo UVP (Potenziale di Vibrazione Ultrasonico) che correla il grado di

ricoprimento della superficie dell'argilla alla quantità di composto organico solfonato aggiunto.

Si ritiene che l'interazione tra il composto organico solfonato e l'argilla scambiata avvenga nei siti carichi positivamente dell'argilla stessa, posti agli spigoli delle particelle. La carica negativa sulla superficie dell'argilla viene schermata dalla presenza del composto organico solfonato. In pratica il trattamento con il composto organico solfonato viene continuato fino a neutralizzare (schermare) parzialmente o totalmente la carica superficiale dell'argilla. In particolare viene neutralizzata (schermata) da 40% a 100% di detta carica iniziale. Quantità di composto organico solfonato superiori a quelle necessarie a neutralizzare (schermare) totalmente la carica superficiale sono indesiderate in quanto tendono a diminuire le caratteristiche tissotropiche dell'argilla organofila prodotta.

Si dovrebbe infine notare che il comportamento dei composti aromatici polinucleari ad anelli condensati solfonati nel rendere l'argilla organofila è unico e che effetti simili non sono ottenibili con altri solfonati come gli alchil aril solfonati, ad esempio il dodecil benzen solfonato.

#### Stadio (d).

L'argilla organofila ottenuta nello stadio (c) che precede può essere recuperata e disidratata, ad esempio tramite liofilizzazione.

Secondo un altro aspetto, la presente invenzione riguarda un'argilla organofila, costituita da un'argilla smectite raffinata e scambiata con ioni sodio o ammonio, in forma di particelle con grandezza da 1 a 3 micrometri, portante superficialmente un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato, in quantità tale da neutralizzare (schermare) da 40% a 100% della carica superficiale dell'argilla stessa.

L'argilla organofila della presente invenzione è utile quale agente tissotropico in mezzi organici, come ad esempio in grassi lubrificanti, pitture, vernici, smalti, inchiostri da stampa a base oleosa e soprattutto in fluidi di trivellazione a base oleosa.

Nell'esempio sperimentale che segue, che viene riportato a maggior illustrazione della presente invenzione, viene impiegata un'argilla smectite del Wyoming, fornita da Georgia Clay, che viene macinata, raffinata e scambiata con ione ammonio operando secondo quanto riportato nella descrizione che precede.

Inoltre quale composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato viene utilizzato il prodotto della solfonazione, con anidride solforica, di un olio combustibile da steam cracking avente le seguenti caratteristiche: peso specifico (15 gradi C) 1,075 g/ml; viscosità (50 gradi C) 23,8 cst; analisi elementare (% in peso) C = 92,4, H = 6,7, S = 0,1, N = <0,3; contenuto d'acqua (Karl Fisher) 0,2% in peso; separazione cromatografica: saturi 2,6%, polari 13,7%, aromatici 78,6% in

peso. Questo olio viene solfonato con anidride solforica con un rapporto ponderale tra l'anidride e l'olio di 0,66/1, operando secondo il procedimento della domanda di brevetto Europa N. di pubblicazione 233.951, ottenendo alla fine un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato, in forma acida, avente un contenuto di solfonato organico di circa 95% in peso ed un peso molecolare di circa 470. Questo solfonato organico viene utilizzato in forma acida per il rivestimento dell'argilla.

ESEMPIO

A 200 ml di una dispersione all'1,1% in peso dell'argilla in forma ammonio sopra descritta (grandezza delle particelle circa 2 micrometri), viene aggiunta gradualmente una soluzione acquosa contenente 7,8% in peso del solfonato organico sopra descritto, nella sua forma acida. Si opera alla temperatura ambiente controllando la carica superficiale dell'argilla mediante lo strumento misuratore UVP.

Vengono effettuate tre prove e più precisamente:

- una prova (a) con una quantità di composto organico solfonato pari a quella necessaria a neutralizzare (schermare) completamente la carica superficiale;
- una prova (b) con una quantità di composto organico solfonato pari a 50% della quantità necessaria a neutralizzare (schermare) completamente la carica superficiale; e
- una prova (c) (confronto) con una quantità di composto

organico solfonato pari a tre volte la quantità necessaria a neutralizzare (schermare) completamente la carica superficiale.

Le argille organofile ottenute nelle tre prove vengono liofilizzate e disperse ognuna in un gasolio commerciale ad una concentrazione di 1,0% in peso. Dopo 24 ore viene misurato il volume del sedimento di argilla in cilindri graduati da 25 ml e si determina:

- prova (a) - volume del sedimento di argilla: 2,8 ml;
- prova (b) - volume del sedimento di argilla: 0,8 ml;
- prova (c) - volume del sedimento di argilla: 1,4 ml.

Nelle stesse condizioni, il volume del sedimento dell'argilla non trattata con il composto solfonato è di 0,1 ml. Le dispersioni in gasolio dei campioni sono stabili per varie settimane. Tuttavia la ridispersione del sedimento si dimostra ottima per le prove (a) e (b), mentre si dimostra difficoltosa per la prova (c) e per il campione non trattato.

Viene inoltre misurata la stabilità di una emulsione acqua in olio contenente 85% in peso di olio e 15% in peso di acqua, in assenza di argilla organofila ed in presenza di 3% in peso dell'argilla organofila della prova (a). In particolare la stabilità dell'emulsione viene misurata tramite applicazione di un potenziale elettrico tra due elettrodi immersi nella emulsione, operando secondo le procedure dell'American Petroleum Institute (Procedura RP 13B: Standard Procedure for Field Testing Drilling Fluids). Nel caso di emulsione priva di argilla organofila si

verifica rottura dell'emulsione a  $V = 60$  Volt. Nel caso dell'emulsione con 3% in peso dell'argilla organofila della prova (a) la rottura dell'emulsione avviene a  $V = 115$  Volt.

Viene preparata una dispersione al 3% in peso dell'argilla organofila della prova (a) in gasolio, agitando la miscela per 10 minuti. Le caratteristiche reologiche rilevate sulla dispersione, in confronto a quelle del gasolio tal quale, sono riportate qui di seguito. Anche in questo caso si opera secondo le procedure dell'American Petroleum Institute.

	Viscosità plastica (mPa.s)	Yield point (Pa)	Gel 10' (Pa)
	-----	-----	-----
Gasolio	3	1	1
Dispersione	8	1	3

\* \* \*

#### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un'argilla organofila caratterizzato dai seguenti stadi:

- a) macinazione e raffinazione di una argilla greggia del gruppo smectite per ottenere un'argilla macinata e raffinata;
- b) sostituzione dei cationi scambiabili dell'argilla raffinata con cationi sodio o ammonio, mediante trattamento di scambio;
- c) contatto dell'argilla scambiata con un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato per ottenere

verifica rottura dell'emulsione a  $V = 60$  Volt. Nel caso dell'emulsione con 3% in peso dell'argilla organofila della prova (a) la rottura dell'emulsione avviene a  $V = 115$  Volt.

Viene preparata una dispersione al 3% in peso dell'argilla organofila della prova (a) in gasolio, agitando la miscela per 10 minuti. Le caratteristiche reologiche rilevate sulla dispersione, in confronto a quelle del gasolio tal quale, sono riportate qui di seguito. Anche in questo caso si opera secondo le procedure dell'American Petroleum Institute.

	Viscosità plastica (mPa.s)	Yield point (Pa)	Gel 10' (Pa)
	-----	-----	-----
Gasolio	3	1	1
Dispersione	8	1	3

\* \* \*

#### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un'argilla organofila caratterizzato dai seguenti stadi:

- a) macinazione e raffinazione di una argilla greggia del gruppo smectite per ottenere un'argilla macinata e raffinata;
- b) sostituzione dei cationi scambiabili dell'argilla raffinata con cationi sodio o ammonio, mediante trattamento di scambio;
- c) contatto dell'argilla scambiata con un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato per ottenere

un'argilla organofila; e

- d) recupero dell'argilla organofila dai prodotti dello stadio c) che precede.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'argilla del gruppo smectite viene scelta tra bentoniti, come la bentonite del Wyoming, montmorilloniti, ectorite e saponite.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (a) l'argilla greggia viene dapprima sottoposta ad una macinazione a secco o ad umido fino ad una grandezza delle particelle macinate inferiore a circa 125 micrometri, l'argilla macinata viene quindi dispersa in acqua e trattata con un agente ossidante fino ad eliminare i contaminanti organici e la dispersione risultante viene infine sottoposta a trattamenti per la separazione dei componenti diversi dall'argilla.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detto trattamento ossidante viene effettuato con acqua ossigenata ad una temperatura dell'ordine di 80 gradi C.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che detta separazione dei componenti diversi dall'argilla viene effettuata mediante centrifugazione della dispersione.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (b) l'argilla macinata e raffinata

viene posta a contatto in successione con un idrossido e con un sale, preferibilmente cloruro, di sodio o ammonio, operando con le particelle sospese in mezzo acquoso finchè nel supernatante la concentrazione degli ioni calcio scende a circa 10 mg/l e quella degli ioni alluminio a circa 1 mg/l per una concentrazione dell'argilla nella dispersione dell'ordine di 1% in peso.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che dette reazioni di scambio vengono effettuate in un bagno ad ultrasuoni.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i composti aromatici polinucleari ad anelli condensati solfonati utilizzati nello stadio (c) sono composti solubili in acqua, con un peso molecolare superiore a circa 200 fino a circa 3.000, ottenuti per solfonazione di naftalene, antracene, fenantrene o di altri idrocarburi policiclici condensati, eventualmente sostituiti con uno o più gruppi alchilici a corta catena, oppure i prodotti della solfonazione di miscele idrocarburiche formate da o contenenti composti aromatici polinucleari ad anelli condensati, specialmente quelli derivanti dalla reazione tra anidride solforica e olio combustibile da steam cracking, sotto forma di acidi solfonici liberi o dei relativi sali alcalini o di ammonio, compresi i prodotti di condensazione tra detti composti solfonati e formaldeide.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che nello stadio (c) l'argilla scambiata viene sospesa

in acqua fino ad un contenuto di solidi da 0,5 a 5,0% in peso e alla sospensione viene aggiunto il composto organico solfonato in soluzione acquosa fino a neutralizzare (schermare) parzialmente o totalmente la carica superficiale dell'argilla.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che viene neutralizzata da 40% a 100% di detta carica superficiale dell'argilla.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'argilla organofila recuperata nello stadio (d) viene disidratata mediante liofilizzazione.

12. Argilla organofila, costituita da un'argilla smectite raffinata e scambiata con ioni sodio, potassio o ammonio, in forma di particelle con grandezza da 1 a 3 micrometri, portante superficialmente un composto aromatico polinucleare ad anelli condensati solfonato, in quantità tale da tale neutralizzare (schermare) da 40% a 100% della carica superficiale dell'argilla stessa.

13. Uso dell'argilla organofila secondo la rivendicazione 12 quale agente tissotropico in mezzi organici, in particolare in grassi lubrificanti, pitture, vernici, smalti, inchiostri da stampa e fluidi di trivellazione a base oleosa.

Il mandatario Dr. Carlo CIONI

*Carlo Cioni*

3 NOV. 1989

