



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101983900003039
Data Deposito	11/03/1983
Data Pubblicazione	11/09/1984

Priorità	357.308
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	11-MAR-82

Titolo

Soluzioni saline pesanti a bassa perdita di fluido contenenti idrossietil cellulosa

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio e, in particolare, a certe soluzioni saline aventi una bassa perdita di fluido, contenenti idrossietilcellulosa.

Negli ultimi anni, il campo operativo pratico delle soluzioni saline trasparenti da usare nell'industria petrolifera e del gas è stato significativamente esteso con l'utilizzazione di sali solubili di zinco, particolarmente bromuro di zinco, cosicchè i vantaggi di soluzioni saline trasparenti possono essere ora ottenuti con fluidi aventi densità fino a 19,2 libbre per gallone (2,300 Kg/l) a temperature e pressioni ambiente.

Le alte densità di soluzioni saline trasparenti vengono usate estensivamente : come fluidi di completamento per rendere minimo l'intasamento dei fori, per proteggere la permeabilità di formazioni produttive e per minimizzare i problemi meccanici; come fluidi di servizio, per le stesse ragioni; come fluidi per l'uso dell'utensile packer, per permettere facilità di movimento e di recupero

dell'utensile packer; per allargamento , e per applicazioni di consolidamento delle sabbie produttive; come fluido d'infangamento o fluido zavorra; per lavori con funi d'acciaio; e come fluidi di perforazione.

Soluzioni saline trasparenti aventi una densità di 14,2 libbre per gallone (ppg) (1,701 Kg/l) o inferiore sono generalmente formulate in modo da contenere cloruro di sodio, bromuro di sodio, cloruro di potassio, cloruro di calcio, bromuro di calcio, o miscele di questi sali. Soluzioni saline trasparenti aventi una densità fino a circa 15,1 ppg (1,809 Kg/l) possono essere formulate con cloruro di calcio e bromuro di calcio; tuttavia, se la soluzione salina deve avere una bassa temperatura di cristallizzazione, allora le soluzioni saline trasparenti in questo intervallo di densità sono generalmente formulate per contenere un sale solubile di zinco. Si preferisce il bromuro di zinco poichè le soluzioni saline che lo contengono sono meno corrosive delle soluzioni saline contenenti cloruro di zinco. Le soluzioni saline trasparenti aventi una densità maggiore di circa 15,1 ppg (1,809 Kg/l) sono formulate per contenere bromuro di zinco.

Generalmente, i polimeri di idrossietilcellulosa (HEC) e di gomma xantànica sono compatibili con i fluidi che non contengono sali di zinco. Tuttavia, a più alte densità, l'idratazione dei viscosizzanti è significativamente più lenta. L'HEC è generalmente considerata come non soddisfacente per l'uso nei fluidi contenenti sali di zinco.

Noi abbiamo ora trovato che l'HEC funzionerà come additivo per diminuire la perdita di liquido in certe soluzioni saline pesanti nelle quali l'HEC non funziona efficacemente come viscosizzante. Queste soluzioni saline pesanti contengono o:

- 1) da circa 16% a circa 20% in peso di bromuro di zinco; o
- 2) più del 20% di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno $(2X-33) \%$ in peso, dove $X = \%$ di bromuro di zinco.

E', perciò, un oggetto della presente invenzione fornire delle soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietilcellulosa per la riduzione della perdita di

fluido.

Un altro oggetto della presente invenzione è di fornire soluzioni saline pesanti aventi una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 ppg (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l) contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido.

Ancora un altro oggetto della presente invenzione è di fornire un metodo per la diminuzione della perdita di fluido nelle soluzioni saline pesanti aventi una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 ppg (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l) contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio.

Le soluzioni saline pesanti da usare nella presente invenzione contengono bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio.

In una realizzazione dell'invenzione, la concentrazione di bromuro di zinco deve essere nell'intervallo da circa 16% a circa 20% in peso.

Preferibilmente la concentrazione di bromuro di zinco è $\leq 18\%$ e la concentrazione di cloruro di calcio è $\leq 5(X-17)\%$ dove X è il % di bromuro di zinco.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, la soluzione salina deve contenere più del 20% in peso di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno $(2X-33)\%$ in peso, dove X è il % di bromuro di zinco.

Le soluzioni saline preferite hanno una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 ppg (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

Generalmente, le soluzioni saline pesanti vengono preparate mescolando insieme varie soluzioni saline standard disponibili in commercio, come segue: soluzioni saline di cloruro di calcio aventi una densità nell'intervallo da circa 11,0 a circa 11,6 ppg (da circa 1,318 a circa 1,390 Kg/l); soluzione salina di bromuro di calcio avente una densità di 14,2 ppg (1,701 Kg/l); e una soluzione di bromuro di calcio/bromuro di zinco avente una densità di 19,2 ppg (2,300 Kg/l) contenente circa 20% di bromuro di calcio e circa 57% di bromuro di zinco. Cloruro di calcio solido e bromuro di calcio solido vengono anche usati insieme con queste soluzioni saline per preparare le soluzioni

saline pesanti da usare nella presente invenzione. Tuttavia, si preferisce utilizzare soltanto soluzioni liquide per formulare le soluzioni saline nella pratica della presente invenzione. Tabelle di miscelazione/preparazione di soluzioni saline standard sono disponibili da vari fabbricanti e fornitori di queste soluzioni saline reperibili in commercio.

I polimeri di HEC che sono utili come agenti per il controllo della perdita di fluido nella presente invenzione sono materiali solidi particellari che sono gomme solubili in acqua o dispersibili in acqua e che nella soluzione o dispersione in un mezzo acquoso aumentano la viscosità del sistema. I polimeri di HEC sono generalmente materiali non-ionici, solubili in acqua, di elevato rendimento, prodotti per trattamento della cellulosa con idrossido di sodio seguito da reazione con ossido di etilene. Ogni unità di anidroglicosio nella molecola di cellulosa ha tre gruppi idrossilici reattivi. Il numero medio di molecole di ossido di etilene che è attaccato ad ogni unità di anidroglicosio nella cellulosa viene detto molecole di sostituito combinato. Il numero medio di idrossili di ogni unità di anidro-glucosio che è reagito

con l'ossido di etilene è detto grado di sostituzione. In generale, è preferibile usare polimeri di HEC aventi una sostituzione di moli maggiore di 1.

Generalmente, nell'aggiunta di polimeri idrofili in polvere secchi, come l'HEC, nell'acqua, le particelle di polimero subiscono un'idratazione che impedisce alla parte interna delle particelle di idratarsi facilmente, di solvatarsi o di disperdersi in altro modo nel mezzo acquoso. Di conseguenza, un'alta velocità di taglio, tempi lunghi di miscelazione e/o temperature elevate devono essere applicati allo scopo di ottenere un sistema omogeneo.

Noi abbiamo trovato che l'HEC e altri polimeri idrofili possono essere attivati in modo tale che i polimeri renderanno viscosi le soluzioni saline pesanti a temperature ambiente. Composizioni di HEC attivata, e metodi per attivare l'HEC vengono descritti nelle seguenti domande di brevetto dipendenti elencate, menzionate qui per riferimento per tutti gli scopi: SN 119.805 depositata l'8 febbraio 1980, intitolata Dispersible Hydrophilic Polymer Compositions; e SN 146.286 depositata il 5 maggio 1980, intitolata Compositions and Method

for Thickening Aqueous Brines. Metodi di attivazione di altri polimeri idrofili vengono descritti nella co-pendente domanda di brevetto SN 196.367 depositata il 14 ottobre 1980, intitolata Dispersible Hydrophilic Polymer Compositions, menzionata qui per riferimento per tutti gli scopi.

Composizioni di HEC attivata comprendono:

1) HEC, un agente solvatante comprendente un liquido organico polare miscibile in acqua che, quando è miscelato uniformemente con l'HEC nel rapporto in peso di HEC all'agente solvatante di 1:2, produce una miscela con sostanzialmente nessun agente solvatante liquido libero, presente dopo essere rimasta in riposo per una settimana a temperatura ambiente in un contenitore sigillato, e un agente di diluizione comprendente un liquido organico che non è un agente solvatante; e

2) HEC, un liquido acquoso, e un liquido organico polare solubile in acqua che quando è miscelato uniformemente con l'HEC nel rapporto in peso di HEC al liquido organico polare di 1:2, produce una miscela con liquido libero presente dopo essere rimasta in riposo per una settimana a temperatura ambiente in un contenitore sigillato. Preferibilmente il liquido acquoso ha un pH maggiore

di 7,0.

Generalmente parlando, è stato trovato che virtualmente qualsiasi composto organico che supera la prova di solvatazione descritta sopra, funzionerà, in misura accettabile, come agente di solvatazione. Agenti di solvatazione non-limitanti ma preferiti comprendono: glicoli alifatici contenenti da 2 a 5 atomi di carbonio quali glicol etilenico, 1,2-propandiolo, 1,4-butandiolo, 1,3-pentandiolo e simili; trioli alchilenici contenenti da 2 a 6 atomi di carbonio quali glicerolo, 1,2,3-butan-triolo, 1,2,3-pentantriolo e simili; ammidi contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio quali formam-mide, acetammide, dimetil formammide, e simili; e le miscele dei vari composti suddetti.

L'agente di diluizione, in generale, sarà qualsiasi materiale o composto organico liquido che non sia un agente solvatante. In generale, gli agenti di diluizione sono liquidi che non rigon-fiano apprezzabilmente i polimeri di HEC, p. es. essi non producono miscele semisolide o viscose che non hanno alcun liquido libero presente dopo un periodo di solvatazione di una settimana descritto nella prova suddetta per la determinazione degli agenti solvatanti. Esempi non-limitanti di agenti

di diluizione comprendono idrocarburi liquidi alifatici e aromatici contenenti da 5 a 10 atomi di carbonio; kerosene, gasolio, isopropanolo, eteri di glicoli alchilenici, oli vegetali, ecc. Particolarmente preferiti sono liquidi organici solubili o miscibili in acqua più preferibilmente alcoli aventi almeno 3 atomi di carbonio, eteri monoalchilici del glicol etilenico, eteri monoalchilici del glicol dialchilenico, e simili. L'agente di diluizione manterrà la composizione polimerica allo stato liquido, versabile, ad una temperatura di circa 20° C. Si comprenderà, tuttavia, che minori quantità di agente di diluizione possono essere usate se desiderato e che la quantità finale di agente di diluizione usata dipenderà dal tipo di taglio che è valido a disperdere l'addensante. In generale è stato trovato che addensanti desiderabili, che sono liquidi versabili, possono essere prodotti da composizioni contenenti da circa 10 a circa 25% in peso di polimero di HEC, da circa 2 a circa 70% in peso di agente di diluizione, e da circa 5 a circa 88% di agente di solvatazione.

HEC è stata aggiunta alle soluzioni saline pesanti per aumentare la viscosità della soluzione salina in modo tale che venga ridotto l'ammon-

tare della perdita di soluzione salina verso la formazione contattata dalla soluzione salina. Normalmente in assenza di particelle di concatenazione, l'idrossietil cellulosa fornisce uno scarso controllo della perdita di fluido in quelle soluzioni saline in cui l'HEC è completamente idratata. Vedi per esempio la co-pendente domanda di brevetto SN 161.444 depositata il 20 giugno 1980, intitolata Thickened Heavy Brines, menzionata qui per riferimento.

Noi abbiamo trovato, come descritto nella co-pendente domanda di brevetto SN 161.444 depositata il 20 giugno 1980, che se la concentrazione di bromuro di zinco è inferiore a circa il 20% in peso, l'HEC non gelificherà o renderà viscosa efficacemente la soluzione salina. Veramente, noi abbiamo trovato che mentre è possibile rendere viscosa una soluzione salina non contenente affatto bromuro di zinco o una soluzione salina contenente un'alta concentrazione di bromuro di zinco, con HEC, se le due soluzioni addensate vengono miscelate per produrre una soluzione contenente bromuro di zinco con concentrazione inferiore a circa il 20% in peso, la viscosità della soluzione salina miscelata sarà essenzialmente la stessa come se

non fosse affatto presente l'HEC.

Come qui indicato, è una caratteristica della presente invenzione che l'HEC funzioni come un eccellente additivo di controllo della perdita di fluido in certe soluzioni saline pesanti in cui l'HEC è un viscosizzante molto poco efficiente. Le soluzioni saline della presente invenzione contenenti HEC sono torbide o opache in confronto alle soluzioni saline trasparenti ottenute quando l'HEC è completamente o quasi completamente idratata. Apparentemente l'HEC non è completamente solubilizzata in queste soluzioni saline e così almeno una parte dell'HEC è disponibile ad agire come un agente di concatenazione per diminuire la perdita di fluido di queste soluzioni saline.

Nella pratica di questa invenzione si preferisce che l'HEC sia attivata in modo tale che l'HEC si idraterà in queste soluzioni saline pesanti a temperatura ambiente.

Bisogna soltanto che la concentrazione di HEC sia sufficiente a ridurre la perdita di fluido della soluzione salina. Preferibilmente, la concentrazione di HEC sarà da circa 0,25 a circa 5,0 ppb (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l), più preferibilmente da circa 0,25 a circa 3,0 ppb (da

circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

E' un'altra realizzazione della presente invenzione il fornire un metodo per la diminuzione della perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, che comprende la formulazione di soluzioni saline in modo da contenere da circa 16% a circa 20% in peso di bromuro di zinco e la miscelazione con la soluzione salina di una quantità di HEC che riduca la perdita di fluido, come descritto precedentemente.

Ancora un'altra realizzazione della presente invenzione fornisce un metodo per la diminuzione della perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco, cloruro di calcio, e bromuro di calcio, che comprende la formulazione di soluzioni saline in modo da contenere più del 20% di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno $(2X-33)\%$ in peso, dove X è il % di bromuro di zinco, e la miscelazione con la soluzione salina di una quantità di HEC che riduca la perdita di fluido, come descritto precedentemente.

-----Per illustrare più completamente l'inven-

zione, vengono presentati i seguenti esempi non-limitanti.

Esempi dell'invenzione

Soluzioni saline pesanti aventi le composizioni elencate in Tabella 1 furono preparate miscelando insieme le quantità indicate dei seguenti materiali: una soluzione di bromuro di calcio/bromuro di zinco con densità 19,2 ppg (2,300 Kg/l) contenente 20% di bromuro di calcio e 57% di bromuro di zinco; una soluzione di bromuro di calcio con densità 14,2 ppg (1,701 Kg/l) contenente 53% di bromuro di calcio; una soluzione di cloruro di calcio con densità 11,6 ppg (1,390 Kg/l) contenente 37,6% di cloruro di calcio; e palline di cloruro di calcio contenenti cloruro di calcio al 95%. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, vi furono aggiunte: o 3 ppb (8,56 g/l) di idrossietilcellulosa NATROSOL 250 HHR; oppure 3 ppb (8,56 g/l) di NATROSOL 250 HHR attivato (p. es. , 15 ppb (42,80 g/l) di una composizione contenente 20% di HEC, 25% di glicerina, 54,6% di isopropanolo, e 0,4% di CAB-O-SIL M5). Successivamente le soluzioni saline pesanti furono rullate per 16 ore a temperatura ambiente e si determinarono la reologia e il filtrato API RP 13B. Le soluzioni saline

pesanti furono poi rullate per 16 ore a 150° F (65° C), raffreddate a temperatura ambiente e di nuovo si determinarono i valori API RP 13B. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 2.

I dati indicano che soluzioni saline pesanti contenenti HEC possono essere formulate per presentare un bassissimo filtrato API purchè il % di bromuro di zinco nella soluzione salina sia nello intervallo da circa 16% a circa 20% in peso, o il % di bromuro di zinco sia superiore al 20% e il % di cloruro di calcio sia superiore a $(2X-33) \%$ dove X è il % di bromuro di zinco nella soluzione salina. Preferibilmente, il % di bromuro di zinco è nell'intervallo da circa il 18 % a circa il 20 % e il % di cloruro di calcio è inferiore a circa $5(X-17)\%$. In questo intervallo preferito l'HEC si solubilizza in quantità tale che alla soluzione salina pesante viene impartita una apprezzabile viscosità. I dati inoltre indicano che è preferibile omettere del tutto il cloruro di calcio solido dalla soluzione salina pesante.

TABELLA 1

Composizioni delle soluzioni saline

Soluz. salina Numero	Densità		ZnBr ₂ %	CaCl ₂ %	CaBr ₂ %	Soluz.a	Soluz.a	Soluz.a	CaCl ₂ al 95%
	ppg	Kg/l				densità 19,2ppg (2,300 Kg/l) bbl.	densità 11,6ppg (1,390 Kg/l) bbl.	densità 14,2ppg (1,701 Kg/l) bbl.	
1	15,0	1,797	0	16,3	43,3	0	0,0285	0,8637	103
2	15,0	1,797	0	16,3	43,3	0	0,0285	0,8637	103
3	15,3	1,833	5,1	14,9	41,2	0,0714	0,0271	0,8014	95,7
4	15,3	1,833	5,1	14,9	41,2	0,0714	0,0271	0,8014	95,7
5	15,0	1,797	11,7	0	46,2	0,160	0	0,840	0
6	15,0	1,797	11,7	0	46,2	0,160	0	0,840	0
7	15,8	1,893	13,2	12,5	38,0	0,190	0,0229	0,700	83,4
8	15,8	1,893	13,2	12,5	38,0	0,190	0,0229	0,700	83,4
9	15,3	1,833	15,7	0	43,9	0,220	0	0,780	0
10	15,3	1,833	15,7	0	43,9	0,220	0	0,780	0
11	15,3	1,833	16,0	0	43,7	0,224	0	0,776	0
12	14,8	1,773	16,0	5,0	36,8	0,217	0,170	0,613	0
13	14,4	1,725	16,0	10,0	29,6	0,2105	0,330	0,4595	0
14	16,0	1,917	16,3	11,6	36,7	0,238	0,0214	0,658	78,5
15	16,0	1,917	16,3	11,6	36,7	0,238	0,0214	0,658	78,5
16	15,4	1,845	17,0	0	43,1	0,239	0	0,761	0
17	14,9	1,785	17,0	5,0	36,1	0,2317	0,171	0,5973	0
18	15,5	1,857	18,0	0	42,5	0,255	0	0,745	0
19	15,0	1,797	18,0	5,0	35,5	0,2465	0,172	0,5815	0
20	14,75	1,767	18,0	7,5	32,0	0,2427	0,2537	0,5036	0
21	14,5	1,737	18,0	10,0	28,5	0,239	0,334	0,427	0
22	15,5	1,857	18,4	0	42,4	0,260	0	0,740	0
23	15,5	1,857	18,4	0	42,4	0,260	0	0,740	0
24	15,5	1,857	19,0	0	42,1	0,270	0	0,730	0
25	15,1	1,809	19,0	5,0	34,8	0,2615	0,1735	0,565	0
26	14,6	1,749	19,0	10,0	28,0	0,2535	0,3335	0,413	0
27	14,25	1,707	19,0	14,0	22,3	0,2474	0,4573	0,2953	0
28	15,6	1,869	20,0	0	41,5	0,2855	0	0,7145	0
29	14,8	1,773	20,0	8,0	30,2	0,2714	0,2729	0,4557	0
30	14,8	1,773	20,0	8,0	30,2	0,2714	0,2729	0,4557	0
31	14,3	1,713	20,0	14,0	21,7	0,2614	0,460	0,2786	0
32	14,3	1,713	20,0	14,0	21,7	0,2614	0,460	0,2786	0
33	16,0	1,917	22,0	11,7	31,0	0,3214	0,120	0,4957	59,3
34	16,0	1,917	22,0	11,7	31,0	0,3214	0,120	0,4957	59,3
35	14,6	1,749	22,0	12,0	23,4	0,2943	0,4028	0,3029	0
36	14,6	1,749	22,0	12,0	23,4	0,2943	0,4028	0,3029	0
37	14,4	1,725	22,0	14,0	20,7	0,290	0,4628	0,2472	0
38	14,4	1,725	22,0	14,0	20,7	0,290	0,4628	0,2472	0

TABELLA 2

Valutazione delle soluzioni saline

Soluz. salina Numero	3 ppb (8,56 g/l) di NATROSOL 250 HHR (1)							
	16 Ore a 74° F (23° C)				16 Ore a 150° F (65° C)			
	Reologia API			Filtrato API (2)	Reologia API			Filtrato API (2)
	600	300	3		600	300	3	
1	>300	>300	130	23	>300	>300	149	60
2	(68)	(35)	(0)	(20)	(>300)	(>300)	(69)	(80)
3	56	29	2	125	67	34	1	NC
4	(62)	(31)	(0)	(NC)	(60)	(30)	(1)	(187)
5	15	8	0	NC	32	16	0	3
6	(14)	(7)	(0)	(NC)	(16)	(8)	(0)	(18)
7	51	26	0	131	63	32	2	NC
8	(49)	(25)	(0)	(NC)	(51)	(26)	(0)	(150)
9	24	12	0	NC	98	36	1	1
10	(15)	(7)	(0)	(NC)	(40)	(24)	(2)	(4)
11	44	23	1	22	58	30	1	1
12	24	11	0	NC	33	15	0	4
13	21	11	0	NC	44	17	0	9,5
14	50	25	0	103	63	31	0	NC
15	(52)	(26)	(0)	(NC)	(49)	(25)	(0)	(120)
16	42	22	0	5	61	34	3	1
17	32	16	1	25	55	30	2	1
18	222	153	35	1	283	198	37	1
19	162	106	15	1	192	127	11	1
20	31	115	0	50	47	25	3	1
21	57	31	1	16	62	32	1	2
22	205	158	33	1	>300	184	44	1
23	(15)	(8)	(1)	(NC)	(50)	(25)	(1)	(2)
24	222	196	52	1	>300	227	59	1
25	193	161	39	1	274	198	46	1
26	158	104	12	1	187	120	10	1
27	41	21	0	4	52	28	1	1
28	202	218	57	1	>300	249	76	1
29	230	161	34	0	264	205	41	3
30	(14)	(8)	(0)	(NC)	(63)	(33)	(1)	(1)
31	152	101	9	1	>300	233	57	5
32	(14)	(7)	(0)	(NC)	(48)	(24)	(1)	(2)
33	46	23	1	29	172	101	5	1
34	(37)	(19)	(0)	(NC)	(47)	(24)	(0)	(2)
35	234	191	42	4	212	197	44	4
36	(16)	(8)	(0)	(NC)	(103)	(59)	(1)	(0,5)
37	229	170	39	2	213	140	11	5
38	(16)	(8)	(0)	(NC)	(77)	(41)	(1)	(0,2)

(1) Dati in parentisi ottenuti usando NATROSOL 250 HHR secco, in polvere.

(2) NC= Nessun Controllo.

L'invenzione può essere realizzata in altre forme specifiche senza allontanarsi dallo spirito o dalle caratteristiche essenziali di questa. Le presenti realizzazioni devono pertanto essere considerate, sotto tutti gli aspetti, come illustrative e non restrittive, lo scopo dell'invenzione essendo indicato dalle rivendicazioni allegate piuttosto che dalla descrizione precedente, e tutti i cambiamenti che rientrano nel significato e nei limiti di equivalenza delle rivendicazioni s'intendono pertanto compresi in queste.

RIVENDICAZIONI

1. Una soluzione salina pesante contenente bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido, in cui detta soluzione salina contiene da circa 16% a circa 20% in peso di bromuro di zinco.

2. La soluzione salina della Rivendicazione 1 avente una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

3. La soluzione salina della Rivendicazione 2 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

4. La soluzione salina della Rivendicazione 2 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

5. La soluzione salina della Rivendicazione 1, 2, 3 o 4 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

6. Una soluzione salina pesante contenente bromuro di zinco, cloruro di calcio, e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido, in cui detta soluzione salina contiene più di circa il 20% in peso di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno ($2X-33$)% in peso dove X è il % in peso di bromuro di zinco in detta soluzione salina.

7. La soluzione salina della Rivendicazione 6 avente una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

8. La soluzione salina della Rivendicazione 7 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per

barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

9. La soluzione salina della Rivendicazione 7 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

10. La soluzione salina della Rivendicazione 6, 7, 8, o 9 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

11. Un metodo per la diminuzione della perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, che comprende l'aggiustamento della concentrazione di bromuro di zinco in detta soluzione salina nell'intervallo da circa 16% a circa 20% in peso, e la miscelazione con detta soluzione salina di una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido.

12. Il metodo della Rivendicazione 11 in cui detta soluzione salina ha una densità nello intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

13. Il metodo della Rivendicazione 12 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

14. Il metodo della Rivendicazione 12 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

15. Il metodo della Rivendicazione 11,12, 13, o 14 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

16. Un metodo per ridurre la perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco, cloruro di calcio, e bromuro di calcio, che comprende l'aggiustamento della concentrazione di bromuro di zinco in detta soluzione salina ad un valore superiore al 20% in peso, l'aggiustamento della concentrazione di cloruro di calcio in detta soluzione salina ad almeno ($2X-33$)% in peso, dove X è il % in peso di bromuro di zinco, e la miscelazione con detta soluzione salina di una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido.

17. Il metodo della Rivendicazione 16 in cui detta soluzione salina ha una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

18. Il metodo della Rivendicazione 17 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

19. Il metodo della Rivendicazione 17 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

20. Il metodo della Rivendicazione 16, 17, 18, o 19 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

I MANDATARI:

(firma)

Francesco Martegani
(per sé e per gli altri)



20037 A/83

FO-55-Rev
(6-16-61)

MINISTERO DEL COMMERCIO DEGLI STATI UNITI

Ufficio Brevetti degli Stati Uniti

1 Marzo 1983

(Data)

IL PRESENTE PER CERTIFICARE che quella annessa è
una copia fedele, dalle registrazioni di questo uf-
ficio, della Domanda di brevetto di Roy Francis House,

, come deposita-

ta originariamente il 11 Marzo 1982

N° di Serie 357.308 , per Soluzioni saline pesanti
a bassa perdita di fluido contenenti idrossietil cellulosa.

(SIGILLO)

Per incarico del

COMMISSARIO DEI BREVETTI

Firmato: M.R. Johnson

Funzionario certificante

65,00 101

74,00-102 - A

BOLLO DEL SERVIZIO PROTOCOLLO

UFFICIO BREVETTI STATI UNITI

DATA: 11 MARZO 1982

Docket N°: P204/NL-1974

357308

D E S C R I Z I O N E

A TUTTI COLORO AI QUALI PUO' INTERESSARE:

SIA BEN NOTO, CHE noi, Roy Francis House,
un cittadino degli Stati Uniti d'America, residente
nella Citta di Houston, Contea di Harris, Stato del
Texas, e Lonnie Daniel Hoover, un cittadino degli
Stati Uniti d'America, residente nella Città di
Chappell Hill, Contea di Washington, Stato del Texas,
abbiamo inventato un nuovo e utile perfezionamento
in

SOLUZIONI SALINE PESANTI A BASSA PERDITA DI FLUIDO
CONTENENTI IDROSSIETIL CELLULOSA

di cui la seguente è una descrizione:

Registrazione tasse:

17/3/82	357308	65,00 74,00CK
17/3/82	357308	illeggibile

Riferimento incrociato a domanda relativa

La presente invenzione è una continuazione in parte della copendente domanda di brevetto Serie N° 161.444 depositata il 20 Giugno 1980 avente per titolo: Soluzioni saline pesanti addensate

Concetti fondamentali dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce a soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio e, in particolare, a certe soluzioni saline aventi una bassa perdita di fluido, contenenti idrossietilcellulosa.

Negli ultimi anni, il campo operativo pratico delle soluzioni saline trasparenti da usare nell'industria petrolifera e del gas è stato significativamente esteso con l'utilizzazione di sali solubili di zinco, particolarmente bromuro di zinco, cosicchè i vantaggi di soluzioni saline trasparenti possono essere ora ottenuti con fluidi aventi densità fino a 19,2 libbre per gallone (2,300 Kg/l) a temperature e pressioni ambiente.

Le alte densità di soluzioni saline trasparenti vengono usate estensivamente : come fluidi di completamento per rendere minimo l'intasamento dei fori, per proteggere la permeabilità di formazioni produttive e per minimizzare i problemi meccanici; come fluidi di servizio, per le stesse ragioni; come fluidi per l'uso dell'utensile packer, per permettere facilità di movimento e di recupero

dell'utensile packer; per allargamento , e per applicazioni di consolidamento delle sabbie produttive; come fluido d'infangamento o fluido zavorra; per lavori con funi d'acciaio; e come fluidi di perforazione.

Soluzioni saline trasparenti aventi una densità di 14,2 libbre per gallone (ppg) (1,701 Kg/l) o inferiore sono generalmente formulate in modo da contenere cloruro di sodio, bromuro di sodio, cloruro di potassio, cloruro di calcio, bromuro di calcio, o miscele di questi sali. Soluzioni saline trasparenti aventi una densità fino a circa 15,1 ppg (1,809 Kg/l) possono essere formulate con cloruro di calcio e bromuro di calcio; tuttavia, se la soluzione salina deve avere una bassa temperatura di cristallizzazione, allora le soluzioni saline trasparenti in questo intervallo di densità sono generalmente formulate per contenere un sale solubile di zinco. Si preferisce il bromuro di zinco poichè le soluzioni saline che lo contengono sono meno corrosive delle soluzioni saline contenenti cloruro di zinco. Le soluzioni saline trasparenti aventi una densità maggiore di circa 15,1 ppg (1,809 Kg/l) sono formulate per contenere bromuro di zinco.

Generalmente, i polimeri di idrossietil cellulosa (HEC) e di gomma xantànica sono compatibili con i fluidi che non contengono sali di zinco. Tuttavia, a più alte densità, l'idratazione dei viscosizzanti è significativamente più lenta. L'HEC è generalmente considerata come non soddisfacente per l'uso nei fluidi contenenti sali di zinco.

Sommario dell'invenzione

Noi abbiamo ora trovato che l'HEC funzionerà come additivo per diminuire la perdita di liquido in certe soluzioni saline pesanti nelle quali l'HEC non funziona efficacemente come viscosizzante. Queste soluzioni saline pesanti contengono o:

1) da circa 16% a circa 20% in peso di bromuro di zinco; o

2) più del 20% di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno $(2X-33) \%$ in peso, dove $X = \%$ di bromuro di zinco.

E', perciò, un oggetto della presente invenzione fornire delle soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di

fluido.

Un altro oggetto della presente invenzione è di fornire soluzioni saline pesanti aventi una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 ppg (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l) contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido.

Ancora un altro oggetto della presente invenzione è di fornire un metodo per la diminuzione della perdita di fluido nelle soluzioni saline pesanti aventi una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 ppg (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l) contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio.

Descrizione della realizzazione preferita

Le soluzioni saline pesanti da usare nella presente invenzione contengono bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio.

In una realizzazione dell'invenzione, la concentrazione di bromuro di zinco deve essere nell'intervallo da circa 16% a circa 20% in peso.

Preferibilmente la concentrazione di bromuro di zinco è $\leq 18\%$ e la concentrazione di cloruro di calcio è $\leq 5(X-17)\%$ dove X è il % di bromuro di zinco.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, la soluzione salina deve contenere più del 20% in peso di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno $(2X-33)\%$ in peso, dove X è il % di bromuro di zinco.

Le soluzioni saline preferite hanno una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 ppg (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

Generalmente, le soluzioni saline pesanti vengono preparate mescolando insieme varie soluzioni saline standard disponibili in commercio, come segue: soluzioni saline di cloruro di calcio aventi una densità nell'intervallo da circa 11,0 a circa 11,6 ppg (da circa 1,318 a circa 1,390 Kg/l); soluzione salina di bromuro di calcio avente una densità di 14,2 ppg (1,701 Kg/l); e una soluzione di bromuro di calcio/bromuro di zinco avente una densità di 19,2 ppg (2,300 Kg/l) contenente circa 20% di bromuro di calcio e circa 57% di bromuro di zinco. Cloruro di calcio solido e bromuro di calcio solido vengono anche usati insieme con queste soluzioni saline per preparare le soluzioni

saline pesanti da usare nella presente invenzione. Tuttavia, si preferisce utilizzare soltanto soluzioni liquide per formulare le soluzioni saline nella pratica della presente invenzione. Tabelle di miscelazione/preparazione di soluzioni saline standard sono disponibili da vari fabbricanti e fornitori di queste soluzioni saline reperibili in commercio.

I polimeri di HEC che sono utili come agenti per il controllo della perdita di fluido nella presente invenzione sono materiali solidi particolari che sono gomme solubili in acqua o dispersibili in acqua e che nella soluzione o dispersione in un mezzo acquoso aumentano la viscosità del sistema. I polimeri di HEC sono generalmente materiali non-ionici, solubili in acqua, di elevato rendimento, prodotti per trattamento della cellulosa con idrossido di sodio seguito da reazione con ossido di etilene. Ogni unità di anidroglicosio nella molecola di cellulosa ha tre gruppi idrossilici reattivi. Il numero medio di molecole di ossido di etilene che è attaccato ad ogni unità di anidroglicosio nella cellulosa viene detto molecole di sostituyente combinato. Il numero medio di idrossili di ogni unità di anidro-glucosio che è reagito

con l'ossido di etilene è detto grado di sostituzione. In generale, è preferibile usare polimeri di HEC aventi una sostituzione di moli maggiore di 1.

Generalmente, nell'aggiunta di polimeri idrofili in polvere secchi, come l'HEC, nell'acqua, le particelle di polimero subiscono un'idratazione che impedisce alla parte interna delle particelle di idratarsi facilmente, di solvatarsi o di disperdersi in altro modo nel mezzo acquoso. Di conseguenza, un'alta velocità di taglio, tempi lunghi di miscelazione e/o temperature elevate devono essere applicati allo scopo di ottenere un sistema omogeneo.

Noi abbiamo trovato che l'HEC e altri polimeri idrofili possono essere attivati in modo tale che i polimeri renderanno viscosi le soluzioni saline pesanti a temperature ambiente. Composizioni di HEC attivata, e metodi per attivare l'HEC vengono descritti nelle seguenti domande di brevetto dipendenti elencate, menzionate qui per riferimento per tutti gli scopi: SN 119.805 depositata l'8 febbraio 1980, intitolata Dispersible Hydrophilic Polymer Compositions; e SN 146.286 depositata il 5 maggio 1980, intitolata Compositions and Method

for Thickening Aqueous Brines. Metodi di attivazione di altri polimeri idrofili vengono descritti nella co-pendente domanda di brevetto SN 196.367 depositata il 14 ottobre 1980, intitolata Dispersible Hydrophilic Polymer Compositions, menzionata qui per riferimento per tutti gli scopi.

Composizioni di HEC attivata comprendono:

1) HEC, un agente solvatante comprendente un liquido organico polare miscibile in acqua che, quando è miscelato uniformemente con l'HEC nel rapporto in peso di HEC all'agente solvatante di 1:2, produce una miscela con sostanzialmente nessun agente solvatante liquido libero, presente dopo essere rimasta in riposo per una settimana a temperatura ambiente in un contenitore sigillato, e un agente di diluizione comprendente un liquido organico che non è un agente solvatante; e

2) HEC, un liquido acquoso, e un liquido organico polare solubile in acqua che quando è miscelato uniformemente con l'HEC nel rapporto in peso di HEC al liquido organico polare di 1:2, produce una miscela con liquido libero presente dopo essere rimasta in riposo per una settimana a temperatura ambiente in un contenitore sigillato. Preferibilmente il liquido acquoso ha un pH maggiore

di 7,0.

Generalmente parlando, è stato trovato che virtualmente qualsiasi composto organico che supera la prova di solvatazione descritta sopra, funzionerà, in misura accettabile, come agente di solvatazione. Agenti di solvatazione non-limitanti ma preferiti comprendono: glicoli alifatici contenenti da 2 a 5 atomi di carbonio quali glicol etilenico, 1,2-propandiolo, 1,4-butandiolo, 1,3-pentandiolo e simili; trioli alchilenici contenenti da 2 a 6 atomi di carbonio quali glicerolo, 1,2,3-butan-triolo, 1,2,3-pentantriolo e simili; ammidi contenenti da 1 a 4 atomi di carbonio quali formam-mide, acetammide, dimetil formammide, e simili; e le miscele dei vari composti suddetti.

L'agente di diluizione, in generale, sarà qualsiasi materiale o composto organico liquido che non sia un agente solvatante. In generale, gli agenti di diluizione sono liquidi che non rigon-fiano apprezzabilmente i polimeri di HEC, p. es. essi non producono miscele semisolide o viscose che non hanno alcun liquido libero presente dopo un periodo di solvatazione di una settimana descritto nella prova suddetta per la determinazione degli agenti solvatanti. Esempi non-limitanti di agenti

di diluizione comprendono idrocarburi liquidi alifatici e aromatici contenenti da 5 a 10 atomi di carbonio; kerosene, gasolio, isopropanolo, eteri di glicoli alchilenici, oli vegetali, ecc. Particolarmente preferiti sono liquidi organici solubili o miscibili in acqua più preferibilmente alcoli aventi almeno 3 atomi di carbonio, eteri monoalchilici del glicol etilenico, eteri monoalchilici del glicol dialchilenico, e simili. L'agente di diluizione manterrà la composizione polimerica allo stato liquido, versabile, ad una temperatura di circa 20° C. Si comprenderà, tuttavia, che minori quantità di agente di diluizione possono essere usate se desiderato e che la quantità finale di agente di diluizione usata dipenderà dal tipo di taglio che è valido a disperdere l'addensante. In generale è stato trovato che addensanti desiderabili, che sono liquidi versabili, possono essere prodotti da composizioni contenenti da circa 10 a circa 25% in peso di polimero di HEC, da circa 2 a circa 70% in peso di agente di diluizione, e da circa 5 a circa 88% di agente di solvatazione.

HEC è stata aggiunta alle soluzioni saline pesanti per aumentare la viscosità della soluzione salina in modo tale che venga ridotto l'ammon-

tare della perdita di soluzione salina verso la formazione contattata dalla soluzione salina. Normalmente in assenza di particelle di concatenazione, l'idrossietil cellulosa fornisce uno scarso controllo della perdita di fluido in quelle soluzioni saline in cui l'HEC è completamente idratata. Vedi per esempio la co-pendente domanda di brevetto SN 161.444 depositata il 20 giugno 1980, intitolata Thickened Heavy Brines, menzionata qui per riferimento.

Noi abbiamo trovato, come descritto nella co-pendente domanda di brevetto SN 161.444 depositata il 20 giugno 1980, che se la concentrazione di bromuro di zinco è inferiore a circa il 20% in peso, l'HEC non gelificherà o renderà viscosa efficacemente la soluzione salina. Veramente, noi abbiamo trovato che mentre è possibile rendere viscosa una soluzione salina non contenente affatto bromuro di zinco o una soluzione salina contenente un'alta concentrazione di bromuro di zinco, con HEC, se le due soluzioni addensate vengono miscelate per produrre una soluzione contenente bromuro di zinco con concentrazione inferiore a circa il 20% in peso, la viscosità della soluzione salina miscelata sarà essenzialmente la stessa come se

non fosse affatto presente l'HEC.

Come qui indicato, è una caratteristica della presente invenzione che l'HEC funzioni come un eccellente additivo di controllo della perdita di fluido in certe soluzioni saline pesanti in cui l'HEC è un viscosizzante molto poco efficiente. Le soluzioni saline della presente invenzione contenenti HEC sono torbide o opache in confronto alle soluzioni saline trasparenti ottenute quando l'HEC è completamente o quasi completamente idratata. Apparentemente l'HEC non è completamente solubilizzata in queste soluzioni saline e così almeno una parte dell'HEC è disponibile ad agire come un agente di concatenazione per diminuire la perdita di fluido di queste soluzioni saline.

Nella pratica di questa invenzione si preferisce che l'HEC sia attivata in modo tale che l'HEC si idraterà in queste soluzioni saline pesanti a temperatura ambiente.

Bisogna soltanto che la concentrazione di HEC sia sufficiente a ridurre la perdita di fluido della soluzione salina. Preferibilmente, la concentrazione di HEC sarà da circa 0,25 a circa 5,0 ppb (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l), più preferibilmente da circa 0,25 a circa 3,0 ppb (da

circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

E' un'altra realizzazione della presente invenzione il fornire un metodo per la diminuzione della perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, che comprende la formulazione di soluzioni saline in modo da contenere da circa 16% a circa 20% in peso di bromuro di zinco e la miscelazione con la soluzione salina di una quantità di HEC che riduca la perdita di fluido, come descritto precedentemente.

Ancora un'altra realizzazione della presente invenzione fornisce un metodo per la diminuzione della perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco, cloruro di calcio, e bromuro di calcio, che comprende la formulazione di soluzioni saline in modo da contenere più del 20% di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno $(2X-33)\%$ in peso, dove X è il % di bromuro di zinco, e la miscelazione con la soluzione salina di una quantità di HEC che riduca la perdita di fluido, come descritto precedentemente.

Per illustrare più completamente l'inven-

zione, vengono presentati i seguenti esempi non-limitanti.

Esempi dell'invenzione

Soluzioni saline pesanti aventi le composizioni elencate in Tabella 1 furono preparate miscelando insieme le quantità indicate dei seguenti materiali: una soluzione di bromuro di calcio/bromuro di zinco con densità 19,2 ppg (2,300 Kg/l) contenente 20% di bromuro di calcio e 57% di bromuro di zinco; una soluzione di bromuro di calcio con densità 14,2 ppg (1,701 Kg/l) contenente 53% di bromuro di calcio; una soluzione di cloruro di calcio con densità 11,6 ppg (1,390 Kg/l) contenente 37,6% di cloruro di calcio; e palline di cloruro di calcio contenenti cloruro di calcio al 95%. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, vi furono aggiunte: o 3 ppb (8,56 g/l) di idrossietilcellulosa NATROSOL 250 HHR; oppure 3 ppb (8,56 g/l) di NATROSOL 250 HHR attivato (p. es. , 15 ppb (42,80 g/l) di una composizione contenente 20% di HEC, 25% di glicerina, 54,6% di isopropanolo, e 0,4% di CAB-O-SIL M5). Successivamente le soluzioni saline pesanti furono rullate per 16 ore a temperatura ambiente e si determinarono la reologia e il filtrato API RP 13B. Le soluzioni saline

pesanti furono poi rullate per 16 ore a 150° F (65° C), raffreddate a temperatura ambiente e di nuovo si determinarono i valori API RP 13B. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 2.

I dati indicano che soluzioni saline pesanti contenenti HEC possono essere formulate per presentare un bassissimo filtrato API purchè il % di bromuro di zinco nella soluzione salina sia nello intervallo da circa 16% a circa 20% in peso, o il % di bromuro di zinco sia superiore al 20% e il % di cloruro di calcio sia superiore a $(2X-33) \%$ dove X è il % di bromuro di zinco nella soluzione salina. Preferibilmente, il % di bromuro di zinco è nell'intervallo da circa il 18 % a circa il 20 % e il % di cloruro di calcio è inferiore a circa $5(X-17)\%$. In questo intervallo preferito l'HEC si solubilizza in quantità tale che alla soluzione salina pesante viene impartita una apprezzabile viscosità. I dati inoltre indicano che è preferibile omettere del tutto il cloruro di calcio solido dalla soluzione salina pesante.

TABELLA 1

Composizioni delle soluzioni saline

Soluz. salina Numero	Densità ppg Kg/l	ZnBr ₂ % ²	CaCl ₂ % ²	CaBr ₂ % ²	Soluz.a Soluz.a Soluz.a densità densità densità 19,2ppg 11,6ppg 14,2ppg CaCl ₂ (2,300 (1,390 (1,701 al 95% Kg/l) Kg/l) Kg/l) al 95% bbl. bbl. bbl. lb.				
1	15,0	1,797	0	16,3	43,3	0	0,0285	0,8637	103
2	15,0	1,797	0	16,3	43,3	0	0,0285	0,8637	103
3	15,3	1,833	5,1	14,9	41,2	0,0714	0,0271	0,8014	95,7
4	15,3	1,833	5,1	14,9	41,2	0,0714	0,0271	0,8014	95,7
5	15,0	1,797	11,7	0	46,2	0,160	0	0,840	0
6	15,0	1,797	11,7	0	46,2	0,160	0	0,840	0
7	15,8	1,893	13,2	12,5	38,0	0,190	0,0229	0,700	83,4
8	15,8	1,893	13,2	12,5	38,0	0,190	0,0229	0,700	83,4
9	15,3	1,833	15,7	0	43,9	0,220	0	0,780	0
10	15,3	1,833	15,7	0	43,9	0,220	0	0,780	0
11	15,3	1,833	16,0	0	43,7	0,224	0	0,776	0
12	14,8	1,773	16,0	5,0	36,8	0,217	0,170	0,613	0
13	14,4	1,725	16,0	10,0	29,6	0,2105	0,330	0,4595	0
14	16,0	1,917	16,3	11,6	36,7	0,238	0,0214	0,658	78,5
15	16,0	1,917	16,3	11,6	36,7	0,238	0,0214	0,658	78,5
16	15,4	1,845	17,0	0	43,1	0,239	0	0,761	0
17	14,9	1,785	17,0	5,0	36,1	0,2317	0,171	0,5973	0
18	15,5	1,857	18,0	0	42,5	0,255	0	0,745	0
19	15,0	1,797	18,0	5,0	35,5	0,2465	0,172	0,5815	0
20	14,75	1,767	18,0	7,5	32,0	0,2427	0,2537	0,5036	0
21	14,5	1,737	18,0	10,0	28,5	0,239	0,334	0,427	0
22	15,5	1,857	18,4	0	42,4	0,260	0	0,740	0
23	15,5	1,857	18,4	0	42,4	0,260	0	0,740	0
24	15,5	1,857	19,0	0	42,1	0,270	0	0,730	0
25	15,1	1,809	19,0	5,0	34,8	0,2615	0,1735	0,565	0
26	14,6	1,749	19,0	10,0	28,0	0,2535	0,3335	0,413	0
27	14,25	1,707	19,0	14,0	22,3	0,2474	0,4573	0,2953	0
28	15,6	1,869	20,0	0	41,5	0,2855	0	0,7145	0
29	14,8	1,773	20,0	8,0	30,2	0,2714	0,2729	0,4557	0
30	14,8	1,773	20,0	8,0	30,2	0,2714	0,2729	0,4557	0
31	14,3	1,713	20,0	14,0	21,7	0,2614	0,460	0,2786	0
32	14,3	1,713	20,0	14,0	21,7	0,2614	0,460	0,2786	0
33	16,0	1,917	22,0	11,7	31,0	0,3214	0,120	0,4957	59,3
34	16,0	1,917	22,0	11,7	31,0	0,3214	0,120	0,4957	59,3
35	14,6	1,749	22,0	12,0	23,4	0,2943	0,4028	0,3029	0
36	14,6	1,749	22,0	12,0	23,4	0,2943	0,4028	0,3029	0
37	14,4	1,725	22,0	14,0	20,7	0,290	0,4628	0,2472	0
38	14,4	1,725	22,0	14,0	20,7	0,290	0,4628	0,2472	0

TABELLA 2

Valutazione delle soluzioni saline

Soluz. salina Numero	3 ppb (8,56 g/l) di NATROSOL 250 HHR (1)							
	16 Ore a 74° F (23° C)				16 Ore a 150° F (65° C)			
	Reologia API			Filtrato API (2)	Reologia API			Filtrato API (2)
	600	300	3		600	300	3	
1	>300	>300	130	23	>300	>300	149	60
2	(68)	(35)	(0)	(20)	(>300)	(>300)	(69)	(80)
3	56	29	2	125	67	34	1	NC
4	(62)	(31)	(0)	(NC)	(60)	(30)	(1)	(187)
5	15	8	0	NC	32	16	0	3
6	(14)	(7)	(0)	(NC)	(16)	(8)	(0)	(18)
7	51	26	0	131	63	32	2	NC
8	(49)	(25)	(0)	(NC)	(51)	(26)	(0)	(150)
9	24	12	0	NC	98	36	1	1
10	(15)	(7)	(0)	(NC)	(40)	(24)	(2)	(4)
11	44	23	1	22	58	30	1	1
12	24	11	0	NC	33	15	0	4
13	21	11	0	NC	44	17	0	9,5
14	50	25	0	103	63	31	0	NC
15	(52)	(26)	(0)	(NC)	(49)	(25)	(0)	(120)
16	42	22	0	5	61	34	3	1
17	32	16	1	25	55	30	2	1
18	222	153	35	1	283	198	37	1
19	162	106	15	1	192	127	11	1
20	31	115	0	50	47	25	3	1
21	57	31	1	16	62	32	1	2
22	205	158	33	1	>300	184	44	1
23	(15)	(8)	(1)	(NC)	(50)	(25)	(1)	(2)
24	222	196	52	1	>300	227	59	1
25	193	161	39	1	274	198	46	1
26	158	104	12	1	187	120	10	1
27	41	21	0	4	52	28	1	1
28	202	218	57	1	>300	249	76	1
29	230	161	34	0	264	205	41	3
30	(14)	(8)	(0)	(NC)	(63)	(33)	(1)	(1)
31	152	101	9	1	>300	233	57	5
32	(14)	(7)	(0)	(NC)	(48)	(24)	(1)	(2)
33	46	23	1	29	172	101	5	1
34	(37)	(19)	(0)	(NC)	(47)	(24)	(0)	(2)
35	234	191	42	4	212	197	44	4
36	(16)	(8)	(0)	(NC)	(103)	(59)	(1)	(0,5)
37	229	170	39	2	213	140	11	5
38	(16)	(8)	(0)	(NC)	(77)	(41)	(1)	(0,2)

(1) Dati in parentisi ottenuti usando NATROSOL 250 HHR secco, in polvere.

(2) NC= Nessun Controllo.

L'invenzione può essere realizzata in altre forme specifiche senza allontanarsi dallo spirito o dalle caratteristiche essenziali di questa. Le presenti realizzazioni devono pertanto essere considerate, sotto tutti gli aspetti, come illustrative e non restrittive, lo scopo dell'invenzione essendo indicato dalle rivendicazioni allegate piuttosto che dalla descrizione precedente, e tutti i cambiamenti che rientrano nel significato e nei limiti di equivalenza delle rivendicazioni s'intendono pertanto compresi in queste.

Noi rivendichiamo:

1. Una soluzione salina pesante contenente bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido, in cui detta soluzione salina contiene da circa 16% a circa 20% in peso di bromuro di zinco.

2. La soluzione salina della Rivendicazione 1 avente una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

3. La soluzione salina della Rivendicazione 2 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

4. La soluzione salina della Rivendicazione 2 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

5. La soluzione salina della Rivendicazione 1, 2, 3 o 4 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

6. Una soluzione salina pesante contenente bromuro di zinco, cloruro di calcio, e bromuro di calcio, e una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido, in cui detta soluzione salina contiene più di circa il 20% in peso di bromuro di zinco e una concentrazione di cloruro di calcio di almeno ($2X-33$)% in peso dove X è il % in peso di bromuro di zinco in detta soluzione salina.

7. La soluzione salina della Rivendicazione 6 avente una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

8. La soluzione salina della Rivendicazione 7 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per

barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

9. La soluzione salina della Rivendicazione 7 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

10. La soluzione salina della Rivendicazione 6, 7, 8, o 9 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

11. Un metodo per la diminuzione della perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco e almeno un sale solubile scelto dal gruppo costituito di cloruro di calcio e bromuro di calcio, che comprende l'aggiustamento della concentrazione di bromuro di zinco in detta soluzione salina nell'intervallo da circa 16% a circa 20% in peso, e la miscelazione con detta soluzione salina di una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido.

12. Il metodo della Rivendicazione 11 in cui detta soluzione salina ha una densità nello intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

13. Il metodo della Rivendicazione 12 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

14. Il metodo della Rivendicazione 12 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

15. Il metodo della Rivendicazione 11,12, 13, o 14 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

16. Un metodo per ridurre la perdita di fluido di soluzioni saline pesanti contenenti bromuro di zinco, cloruro di calcio, e bromuro di calcio, che comprende l'aggiustamento della concentrazione di bromuro di zinco in detta soluzione salina ad un valore superiore al 20% in peso, l'aggiustamento della concentrazione di cloruro di calcio in detta soluzione salina ad almeno ($2X-33$)% in peso, dove X è il % in peso di bromuro di zinco, e la miscelazione con detta soluzione salina di una quantità di idrossietil cellulosa per la riduzione della perdita di fluido.

17. Il metodo della Rivendicazione 16 in cui detta soluzione salina ha una densità nell'intervallo da circa 14,2 a circa 16,0 libbre per gallone (da circa 1,701 a circa 1,917 Kg/l).

18. Il metodo della Rivendicazione 17 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 5,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 14,26 g/l).

19. Il metodo della Rivendicazione 17 in cui la concentrazione di idrossietil cellulosa è da circa 0,25 a circa 3,0 libbre per barile da 42 galloni (da circa 0,713 a circa 8,56 g/l).

20. Il metodo della Rivendicazione 16, 17, 18, o 19 in cui detta idrossietil cellulosa è stata attivata in modo tale che detta idrossietil cellulosa si idraterà in tale soluzione salina a temperature ambiente.

Domanda di

Roy Francis House e

Lonnie Daniel Hoover

Per: SOLUZIONI SALINE PESANTI A BASSA PERDITA

DI FLUIDO CONTENENTI IDROSSIETIL CELLULOSA

DICHIARAZIONE E LETTERA DI INCARICO

Noi, ROY FRANCIS HOUSE, un cittadino degli Stati Uniti d'America e residente a Houston, Harris Contea di Harris, Texas, e LONNIE DANIEL HOOVER, un cittadino degli Stati Uniti d'America e residente a Cheppell Hill, Contea di Washington, Texas, rispettivamente, dichiariamo che siano veramente gli originali primi e congiunti inventori del perfezionamento relativo a SOLUZIONI SALINE PESANTI A BASSA PERDITA DI FLUIDO CONTENENTI IDROSSIETIL CELLULOSA descritta e rivendicata nella precedente descrizione; che questa domanda in parte descrive e rivendica la materia descritta nella nostra domanda precedentemente depositata, in corso, N° di Serie 161.444, depositata il 20 Giugno 1980, e pendente al momento del deposito della sopra menzionata domanda; che riconosciamo il nostro dovere di rivelare informazioni di cui siamo consapevoli siano materiale per l'esame di detta domanda, che, per quanto riguarda la materia di questa domanda che è comune a detta domanda precedente, noi non conosciamo e non riteniamo che la stessa sia mai stata conosciuta o usata negli Stati Uniti d'America prima della nostra invenzione relativa o brevettata o descritta in alcuna pubblicazione stampata in alcun paese prima della nostra invenzione relativa o più di un anno

prima di detta domanda precedente, o in uso pubblico o in vendita negli Stati Uniti d'America più di un anno prima di detta domanda precedente; che detta materia comune non è stata brevettata o resa oggetto di certificato per inventore rilasciato prima della data di detta domanda precedente in alcun paese straniero agli Stati Uniti d'America in seguito ad una domanda depositata da noi o dai nostri legali rappresentanti o cessionari, più di dodici mesi prima di detta domanda precedente; e che nessuna domanda di brevetto o certificato per inventore per detta invenzione è stata depositata da noi o dai nostri rappresentanti o cessionari in alcun paese straniero agli Stati Uniti d'America, eccetto quanto segue:

NESSUNO

che, per quanto riguarda la materia di questa domanda che non è comune a detta domanda precedente; noi non conosciamo e non riteniamo che la stessa sia mai stata conosciuta od usata negli Stati Uniti d'America prima della nostra invenzione relativa o brevettata o descritta in alcuna pubblicazione stampata in alcun paese prima della nostra invenzione relativa o più di un anno prima della data di detta domanda, o in uso pubblico o in vendita negli Stati Uniti d'America più di un anno prima della data di

detta domanda; che detta materia comune non è stata brevettata o resa oggetto di certificato per inventore rilasciato in qualsiasi paese straniero agli Stati Uniti d'America in seguito ad una domanda depositata da noi o dai nostri legali rappresentanti o cessionari più di dodici mesi prima della data di detta domanda; e che nessuna domanda di brevetto o certificato per inventore per detta invenzione è stata depositata da noi o dai nostri legali rappresentanti o cessionari in alcun paese straniero agli Stati Uniti d'America, eccetto quanto segue:

NESSUNO

I sottoscritti richiedenti dichiarano inoltre che tutte le affermazioni fatte nel presente, di loro propria conoscenza, sono vere, e che tutte le affermazioni fatte in seguito a informazione o credenza sono ritenute vere; e inoltre che queste affermazioni sono state fatte con la cognizione che false affermazioni intenzionali o simili, così fatte, sono punibili con ammenda, o carcere, o con entrambi, in base all'Articolo 1001 del Titolo 18 del Codice degli Stati Uniti, e che tali false affermazioni intenzionali possono infirmare la validità della domanda o di qualsiasi brevetto rilasciato in seguito a essa.

Come inventori nominati, noi con la presente nominiamo i seguenti procuratori e/o agenti per proseguire questa domanda e trattare presso l'Ufficio Brevetti e Marchi tutte le questioni inerenti a essa:

C. James Bushman, N° di Reg. 24.810

E. Richard Zamecki, N° di Reg. 27.968

Margaret E. Anderson, N° di Reg. 26.828

Douglas H. May, Jr., N° di Reg. 25.697

William E. Johnson, N° di Reg. 22.719

F.to ROY FRANCIS HOUSE

Data : 11 Marzo 1982

Indirizzo postale: 5726 Ettrick Street
Houston, Texas 77035

F.to LONNIE DANIEL HOOVER

DATA: 2 Marzo 1982

Indirizzo postale: Route 1
Chappel Hill, Texas 77426

Per traduzione conforme

1 MANDATARI

(firma)


(per sè e per gli altri)

125852/vr/