

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000028046
Data Deposito	03/11/2021
Data Pubblicazione	03/05/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K	8	32

Titolo

SOSPENSIONI DI ASFALTITE A BASE SOLVENTE

SOSPENSIONI DI ASFALTITE A BASE SOLVENTE

La presente invenzione riguarda nuove sospensioni di asphaltite a base solvente e fluidi per trattamenti sotterranei comprendenti dette sospensioni di asphaltite.

STATO DELL'ARTE

5 Le asphaltiti sono idrocarburi solidi e duri di origine naturale, ricchi di asfalteni e composti azotati. Le asphaltiti comuni includono (ma non sono limitate a) uintaite, (di solito venduta come Gilsonite® da American Gilsonite Company, USA), "glance pitch" (o manjak) e grahamite. Le asphaltiti sono utilizzate in vari settori, principalmente nell'industria degli inchiostri, del petrolio e del gas, dell'asfalto e delle fonderie, e in
10 vari prodotti chimici.

Nell'industria del petrolio e del gas, le asphaltiti vengono utilizzati principalmente nei fluidi di perforazione e come additivo per il cemento. Nei fluidi di perforazione, le asphaltiti aiutano a controllare la perdita di fluidi, a stabilizzare le argille e ad aumentare la stabilità del pozzo. Nelle operazioni di cementazione, le asphaltiti riducono il peso dei
15 fanghi di cemento e controllano il rilascio di acqua. Dopo l'indurimento del cemento, le asphaltiti aumentano la flessibilità del cemento stesso, riducono le fessurazioni e rafforzano l'adesione del cemento alla formazione.

Normalmente, l'asfaltite viene lavorata, trasportata e utilizzata nella sua forma solida, principalmente come polvere fine. Tuttavia, molte industrie utilizzano asphaltiti come
20 additivi per varie applicazioni in fase acquosa,

Sfortunatamente, l'asfaltite è per natura estremamente idrofobica e non si disperde facilmente nei fluidi a base acqua. Pertanto, è estremamente complicato utilizzarla efficacemente come additivo in fluidi a base acqua, specialmente nelle applicazioni sul campo, come, ad esempio, nelle operazioni di trivellazione. Inoltre, la
25 manipolazione delle polveri porta alla dispersione delle parti volatili delle stesse nell'aria, con conseguenti problemi di possibili effetti tossici e di contaminazioni.

Per questo motivo è desiderabile fornire l'asfaltite in forma di composizioni liquide concentrate, ad esempio in forma di sospensioni in opportuni veicoli.

- US 4,001,125 descrive un lubrificante formato da una miscela costituita principalmente da polvere di Gilsonite e acqua, ma contenente anche un disperdente e un addensante.
- US 4,711,733 riguarda un lubrificante comprendente, disperse in acqua, circa 30 parti in peso di particelle di una resina sintetica, da circa 15 a circa 30 parti in peso di particelle di Gilsonite e da circa 40 a circa 55 parti in peso di polvere di grafite. Eventualmente, per disperdere il lubrificante in acqua, possono essere aggiunti dei tensioattivi, degli stabilizzanti polimerici e delle sostanze alcaline.
- US 5,114,597 descrive un metodo per produrre un additivo per fluidi di perforazione a base acqua in cui l'asfaltite idrofobica viene miscelata con il nerofumo idrofobico e un tensioattivo o disperdente. Quindi, questa miscela viene agitata con un agitatore meccanico ad alto sforzo di taglio per un tempo sufficiente a convertire i due composti idrofobici in composti idrofilici. Il tensioattivo può essere scelto, per esempio, tra tensioattivi etossilati a base di fenoli, alcoli, glicoli o acidi grassi.
- US 6,194,472 descrive una composizione di idrocarburi in una dispersione colloidale in acqua comprendente particelle di idrocarburi aventi una temperatura media di rammollimento superiore a 95 °C, un disperdente solubile in acqua e acqua. Gli idrocarburi adatti includono miscele Gilsonite-asfalto.
- US 2002/193256 descrive sospensioni non acquose comprendenti particelle solide, polialchilen glicoli e stabilizzanti a base di olio o cera di ricino idrogenato. Le polveri di gilsonite sono incluse tra le polveri solide.
- US 2004/127368 descrive un additivo per fluidi di perforazione comprendente: talco, grafite, almeno un veicolo ed, eventualmente, untate. Il veicolo può essere un glicole.
- WO 2012/137081 riguarda nano-dispersioni in acqua di materiali carboniosi, quali carbone, asfaltite o simili, ed eventualmente altri additivi.
- Nonostante i miglioramenti descritti in questi brevetti, rimane l'esigenza di sviluppare sospensioni di asfaltite che possano essere utilizzate come additivo in fluidi a base acqua, che siano stabili anche nelle peggiori condizioni e che siano facilmente versabili.

WO 2019/081534 e WO 2020/216872 descrivono una sospensione non acquosa comprendente un fluido veicolo scelto nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, glicol eteri, glicol esteri, esteri di lattato o loro miscele; un polisaccaride solubile in acqua o un suo derivato e un sospensivante. In WO 2019/081534 detto sospensivante
5 è un generico copolimero di un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un estere dell'acido (met)acrilico. In WO 2020/216872 l'agente sospensivante è un specifico copolimero di un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un estere di acido (met)acrilico, comprendente eventualmente un monomero polietilenicamente
10 insaturo e/o un monomero acrilico associativo non-ionico.

In questo caso, i materiali in sospensione sono polisaccaridi polari o loro derivati, eventualmente ionici. Non si fa menzione della possibilità di sospendere un composto apolare.

Ora, è stato sorprendentemente scoperto che la stessa combinazione di un
15 copolimero di un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un estere dell'acido (met)acrilico e un veicolo scelto tra glicoli e derivati di glicoli può essere utilizzata con successo per preparare sospensioni stabili e versabili di un composto molto idrofobo come l'asfaltite.

Per quanto noto al Richiedente, nessuno ha descritto prima questa soluzione tecnica.
20 In US 2002/193256, come veicolo vengono utilizzati glicoli polialchilenici, ma lo stabilizzante della sospensione è un olio o una cera di ricino idrogenato. Alla sospensione può essere aggiunto un addensante e tra gli addensanti adatti viene citato l'acido poliacrilico parzialmente neutralizzato. Tuttavia, non vengono fornite ulteriori descrizioni dell'acido poliacrilico e non vengono forniti esempi di acido
25 poliacrilico adatto. Inoltre, le silici idratate addensanti sono chiaramente indicate come addensanti preferiti.

In US 2004/127368, per stabilizzare la sospensione di grafite e untate in glicole viene utilizzata una combinazione di talco e di un copolimero in perle (stirene/divinilbenzene).

Secondo la presente invenzione, sono suspensionidi asfaltite a base solvente stabili quelle in cui l'asfaltite rimane dispersa e non si separa dalla fase liquida dopo stoccaggio per 7 giorni a 50°C.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

5 Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione una sospensione di asfaltite a base solvente comprendente, in base al peso totale della sospensione:

- a) da 50 a 90% in peso, preferibilmente da 60 a 85% in peso, di un veicolo scelto nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, glicol eteri e loro miscele;
- b) da 5 a 40% in peso, preferibilmente da 8 a 28% in peso, di una polvere di asfaltite;
- 10 c) da 0,1 a 5,0% in peso, preferibilmente da 0,2 a 3% in peso, di un sospensivante, in cui detto sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico.

E' un altro oggetto dell'invenzione un fluido per trattamenti sotterranei a base acqua
15 contenente da 0,1 a 10 g/100 ml, preferibilmente da 0,2 a 5,0 g/100 ml, di detta sospensione di asfaltite a base solvente.

E' un ulteriore oggetto dell'invenzione un metodo per il trattamento di una formazione sotterranea comprendente le fasi di:

- I. preparare un fluido per trattamenti sotterranei a base acqua contenente da 0,1 a
20 10 g/100 ml di detta sospensione di asfaltite a base di solvente;
- II. introdurre detto fluido a base acqua in una formazione sotterranea.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

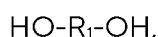
Le sospensioni dell'invenzione sono a base solvente. Nella presente invenzione, per "a base solvente" si intende una sospensione che è sostanzialmente priva di acqua o
25 che contiene una limitata quantità di acqua. Questa limitata quantità di acqua nel mezzo di sospensione può essere attribuita a diverse fonti, ad esempio umidità residua che può essere presente nel veicolo non acquoso dopo il processo di produzione e acqua proveniente dagli altri ingredienti, per esempio dal sospensivante, che può essere aggiunto in forma di emulsione. La sospensione a base
30 di solvente può contenere da 0,5 a 20 % in peso di acqua, preferibilmente da 1 a 15 %

in peso, più preferibilmente da 1,5 a 10,0 % in peso, sulla base del peso totale della sospensione. Ancora più preferibilmente, la sospensione di asfaltite a base solvente comprende da 1,5 a 8,0 % in peso di acqua.

I veicoli adatti alla preparazione della sospensione dell'invenzione sono scelti nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, glicol eteri e loro miscele. Questi veicoli sono non acquosi e sono miscibili con acqua.

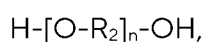
I glicoli o poliglicoli adatti all'uso come fluidi veicolanti dovrebbero avere un peso molecolare maggiore di 80 Da; i composti aventi pesi molecolari inferiori a 80 Da tendono a solvare indesideratamente le particelle sospese. Tuttavia, a causa del requisito che sia liquido a temperatura ambiente, il loro peso molecolare dovrebbe essere inferiore a 4.000 Da. Pertanto, i glicoli e poliglicoli adatti possono avere un peso molecolare compreso tra 80 e 4.000 Da, preferibilmente tra 100 e 3.000 Da e, più preferibilmente, tra circa 100 e 1.000 Da. Questi pesi molecolari sono calcolati dal numero di ossidrilici, determinabile secondo le norme ASTM E222-10 o ASTM E1899-16.

I glicoli utilizzabili come veicolo hanno la seguente formula generale:



dove R_1 è un gruppo alchilene avente da 4 a 8 atomi di carbonio. Esempi di glicoli adatti includono butilenglicole, 1,5-pentandiolo e esilenglicole.

I poliglicoli che possono essere utilizzati come veicoli hanno la seguente formula:



dove R_2 è un gruppo alchilene avente da 1 a 6 atomi di carbonio, preferibilmente da 2 a 4 atomi di carbonio. Il valore per n è un numero intero nell'intervallo da 2 a 100. Esempi specifici di poliglicoli che possono essere opportunamente utilizzati includono, ma non sono limitati a, dietilenglicole, trietilenglicole, dipropilenglicole, tripropilenglicole, polietilenglicole (avente un peso molecolare compreso tra 80 e 4.000 Da, preferibilmente tra 200 e 1.000 Da) e glicole polipropilenico (avente peso molecolare compreso tra 200 e 4.000 Da, preferibilmente tra 200 e 1.000 Da).

Altri poliglicoli adatti all'uso come fluido vettore nella sospensione dell'invenzione sono prodotti di scarto dei processi di produzione dei glicoli o miscele di questi prodotti di scarto.

Esempi adatti dei prodotti di scarto della produzione di glicole sono "bottoms" di glicoli, ad esempio i "bottoms" di dietilen glicole, di trietilen glicole, tetraetilen glicole, di polietilen glicole, tripropilen glicole, polipropilen glicole, e loro miscele. Le composizioni di questi "bottoms" possono variare da produttore a produttore, ma tipicamente comprendono una miscela di glicoli inferiori e superiori, poliglicoli, glicol eteri e altri sottoprodotti di processo.

10 I glicol eteri utilizzabili come veicolo hanno la seguente formula generale:



dove R_4 è un gruppo alchilene avente da 1 a 6 atomi di carbonio, preferibilmente, da 2 a 4 atomi di carbonio, e dove ciascuno di R_3 e R_5 possono essere un idrogeno, un gruppo alchile, arile, aralchile o alchilarile avente da 1 a 10 atomi di carbonio, purché non siano entrambi un idrogeno. Il valore per m è un numero intero nell'intervallo da 1 a 10. Esempi specifici di eteri glicolici che possono essere opportunamente utilizzati come fluido vettore includono, ma non sono limitati a, etilenglicole butil etere, dietilenglicole dimetiletere, dietilenglicole etiletere, dietilenglicole butiletere, dietilenglicole feniletere, trietilenglicole butiletere, dipropilenglicole metiletere e dipropilenglicole dimetiletere. Preferibilmente, i glicol eteri dell'invenzione sono monoalchil glicol eteri. I glicol eteri preferiti per l'uso come veicoli delle sospensioni dell'invenzione sono dipropilenglicole metiletere e dietilenglicole butil etere.

Preferibilmente, detto veicolo è scelto tra glicoli, poliglicoli e loro miscele. Come veicoli sono particolarmente preferiti i prodotti di scarto dalla produzione di glicoli e loro miscele.

Nella presente invenzione può essere utilizzato qualsiasi tipo di asfaltite. Ad esempio, l'asfaltite può essere scelta tra uintaite, "glance pitch" e grahamite. L'uintaite è l'asfaltite preferita e la Gilsonite® uintaite è l'asfaltite più preferita.

La dimensione delle particelle della polvere di asfaltite dell'invenzione è preferibilmente inferiore a 700 μm , più preferibilmente inferiore a 500 μm . Più

preferibilmente, almeno il 60 % in peso della polvere di asfaltite ha una dimensione delle particelle inferiore a 200 μm .

In una forma di realizzazione preferita, le polveri di asfaltite sono trattate con un tensioattivo, per convertire le particelle di asfaltite idrofobiche in particelle idrofiliche.

- 5 Tensioattivi adatti possono essere scelti, per esempio, tra i tensioattivi non ionici, come fenoli alcossilati, alcoli alcossilati, acidi grassi alcossilati e poliossietilen-poliossipropilen glicoli. I poliossietilen-poliossipropilen glicoli sono i tensioattivi preferiti.

- 10 La sospensione di asfaltite a base solvente dell'invenzione comprende inoltre un sospensivante.

- L'agente di sospensivante secondo l'invenzione viene utilizzato non solo per fornire viscosità addizionale al veicolo ma anche per aiutare a mantenere il particolato insolubile disperso all'interno del veicolo. Il sospensivante secondo l'invenzione deve essere solubile nel veicolo della sospensione oggetto dell'invenzione e allo stesso
15 tempo essere in grado di aumentare la sospensibilità dell'asfaltite all'interno della fase liquida della sospensione e, quindi, la stabilità della sospensione oggetto dell'invenzione. È stato trovato che si possono ottenere sospensioni a base solvente stabili utilizzando come sospensivante un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente
20 insaturo contenente un gruppo carbossilico e un alchil estere $\text{C}_1\text{-C}_8$ dell'acido (met)acrilico.

- Preferibilmente, il sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e almeno il 20% in peso di un alchil estere
25 $\text{C}_1\text{-C}_8$ dell'acido (met)acrilico.

Più preferibilmente, detto copolimero è ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente:

- A) da 20 a 70 % in peso, preferibilmente da 20 a 50 % in peso, di un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico;

B) da 20 a 70 % in peso, preferibilmente da 40 a 70 % in peso, di un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico;

C) da 0 a 3 % in peso, preferibilmente da 0,01 a 1 % in peso, di un monomero polietilenicamente insaturo;

5 D) da 0 a 10 % in peso, preferibilmente da 0 a 3 % in peso di un monomero associativo acrilico non-ionico,

in cui la somma di A) e B) rappresenta almeno l'80 % in peso, preferibilmente almeno il 95 % in peso, della miscela di monomeri.

Detto copolimero può essere preparato secondo metodi di polimerizzazione noti
10 come la polimerizzazione in emulsione, in soluzione, in massa o per precipitazione, ma, preferibilmente, viene preparato mediante polimerizzazione in emulsione.

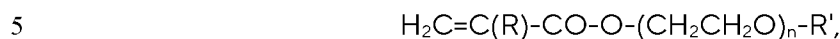
Il monomero monoetilenicamente insaturo A) contenente un gruppo carbossilico utile per la preparazione del copolimero della presente invenzione può essere scelto tra gli acidi mono- o di-carbossilici etilenicamente insaturi o i loro sali o le loro anidridi,
15 ad esempio acido acrilico, acido metacrilico, acido itaconico, acido crotonico, acido maleico e acido fumarico. L'acido metacrilico è il monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico A) preferito.

Esempi di alchil esteri C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico B) sono metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, 2-etilesil (met)acrilati e loro miscele. L'alchil estere C₁-C₈ dell'acido
20 (met)acrilico B) preferito è l'etil acrilato.

Il monomero polietilenicamente insaturo C) può essere uno qualsiasi dei derivati polifunzionali noti che sono noti per subire polimerizzazione radicalica con monomeri (met)acrilici. Tra i monomeri polietilenicamente insaturi utili ci sono l'etilenglicole di(met)acrilato, il trietilenglicole di(met)acrilato, il polietilenglicole di(met)acrilato, il
25 trimetilolpropano tri(met)acrilato e il trimetiloletano tri(met)acrilato, il pentaeritritolo triallil etere, l'allil (met)acrilato, il trimetilolpropano diallil etere, il diallil maleato, l'N-metilene-bis-acrilammide, i poliacrilati di pentaeritritolo e il triallil cianurato. I monomeri polietilenicamente insaturi C) preferiti sono etilenglicol di(met)acrilato, trietilenglicole di(met)acrilato, polietilenglicole di(met)acrilato, trimetilolpropano

tri(met)acrilato e trimetilolefano tri(met)acrilato, pentaeritritolo triallil etere, allil (met)acrilato, trimetilolpropano diallil etere e diallil maleato.

Il monomero associativo acrilico non ionico D) può essere scelto tra esteri dell'acido (met)acrilico aventi formula generale:



in cui

R è H o CH₃, essendo quest'ultimo preferito;

n è almeno 2, e preferibilmente ha un valore medio di almeno 10, fino a 40 fino a 60 o anche fino a 70; e

10 R' è un gruppo idrofobico, per esempio un gruppo alchile, alchilarile o alchil policiclico avente da 8 a 30 atomi di carbonio, preferibilmente avente una media di da 12 a 22 atomi di carbonio.

Nella polimerizzazione possono essere utilizzati altri monomeri insaturi oltre ai monomeri A) - D), quali, a titolo esemplificativo, altri monomeri acrilici non ionici,

15 monomeri monoetilenicamente insaturi eventualmente contenenti un gruppo acido solfonico, monomeri acrilici cationici. Esempi non limitativi di altri monomeri insaturi utilizzabili sono acetato di vinile, stirene, cloruro di vinile, cloruro di vinilidene, acrilonitrile, (met)acrilammide, N,N-dimetil(met)acrilammide, t-butil(met)acrilammide, vinil solfonato di sodio e acido 2-acrilammido-2-metilpropan solfonico
20 (AMPS).

Tipicamente, il copolimero dell'invenzione ha una viscosità Brookfield RVT in acqua a pH 7,5 (1,0% in peso, 20 rpm, e 20°C) compresa tra circa 500 e circa 10.000 mPa.s.

Il copolimero dell'invenzione mostra il suo effetto sospendente ottimale se è completamente indissociato (cioè quando i gruppi carbossilici sono protonati). Per

25 questo motivo, se gli altri ingredienti hanno una basicità residua, può essere necessario aggiungere un acido prima di aggiungere il polimero alla sospensione. Preferibilmente, la sospensione dell'invenzione ha un pH compreso tra 7,0 e 3,0, più preferibilmente tra 6,0 e 4,0.

Facoltativamente, le sospensioni dell'invenzione possono contenere fino al 2,0% in peso, sul peso totale della sospensione, di ulteriori sospensivanti, scelti tra silice, silice pirogenica e argille rigonfianti come le smectiti o le attapulgit.

Smectiti adatte (note anche come montmorilloniti) includono, per esempio, 5 montmorillonite (bentonite), volchonskoite, nontronite, beidellite, ectorite, saponite, sauconite e vermiculite.

Le attapulgit (note anche come palygorskiti) sono argille ricche di magnesio. Esempi adatti sono quelle commercializzate da BASF con il nome commerciale Attagel®.

Preferibilmente, la sospensione di asfaltite a base solvente dell'invenzione non 10 contiene oli o cere idrogenate, in particolare cere di ricino idrogenato. Più preferibilmente, la sospensione a base solvente non contiene nessun sospensivante aggiuntivo.

La sospensione di asfaltite a base solvente dell'invenzione può inoltre comprendere da 1,0 a 12% in peso, preferibilmente dal 3,0 al 10% in peso, di lignite come additivo 15 per il controllo della perdita di fluido. La lignite adatta include qualsiasi tipo di lignite comunemente usata nel settore. Possono essere ottenute da qualsiasi fonte. Possono essere non-trattate oppure trattate con alcali o trattate con ammine o altri composti organici contenenti azoto, come ammine oleofile, sali di ammine, sali di ammonio quaternario, ammidi, ammido-ammine o composti eterociclici contenenti azoto.

20 La sospensione di asfaltite a base solvente dell'invenzione può comprendere ulteriori additivi quali regolatori di pH, diluenti per ridurre la viscosità della sospensione, disperdenti, tensioattivi, antischiuma e simili. Gli additivi preferiti sono regolatori di pH, antischiuma e diluenti.

Se viene impiegato un ulteriore additivo, l'additivo viene preferibilmente utilizzato in 25 una quantità da circa 0,01 a 20% in peso della sospensione.

La sospensione di asfaltite a base solvente secondo l'invenzione può essere preparata con qualsiasi metodo adatto noto nell'arte. I componenti della sospensione possono essere mescolati insieme in qualsiasi ordine o insieme nello stesso momento; tuttavia, il sospensivante viene preferibilmente solubilizzato o miscelato con veicolo prima 30 dell'aggiunta delle particelle insolubili di asfaltite.

Secondo una forma di realizzazione preferita, la sospensione di asfaltite a base solvente viene preparata seguendo un metodo comprendente le fasi di:

- i. preparare da 50 a 90 % in peso, sul peso totale della sospensione, di un veicolo scelto nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, eteri glicolici, o loro miscele;
 - 5 ii. aggiungere da 0,1 a 5,0 % in peso, sul peso totale della sospensione, di un sospensivante, in cui detto sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico;
 - 10 iii. aggiungere da 5 a 40 % in peso, sul peso totale della sospensione, di una polvere di asfaltite;
 - iv. omogeneizzare per ottenere una sospensione di asfaltite a base solvente stabile.
- Le condizioni per miscelare o dissolvere l'agente sospendente nel veicolo a base solvente non sono un aspetto critico dell'invenzione e gli esperti del ramo possono
- 15 usare tecniche convenzionali per formare la miscela o la soluzione. In generale, l'intervallo di temperatura per la miscelazione del sospensivante nel veicolo deve essere compreso tra circa 5 °C e circa 150 °C, ma l'intervallo di temperatura preferito è compreso tra circa 10 °C e circa 100 °C e l'intervallo di temperatura più preferito è da circa 20 °C a circa 60 °C.
- 20 Può essere utilizzato qualsiasi dispositivo di miscelazione standard che fornisca uno sforzo di taglio adeguato a favorire la formazione della miscela di veicolo e agente sospensivante. Il tempo di miscelazione è quello necessario per ottenere la miscela desiderata in modo tale che il sospensivante sia distribuito omogeneamente nel mezzo liquido.
- 25 Le sospensioni di asfaltite a base solvente secondo l'invenzione possono essere utilizzate in qualsiasi settore in cui l'asfaltite è comunemente utilizzata, ad esempio nell'industria degli inchiostri, del petrolio e del gas, dell'asfalto e delle fonderie, e nei prodotti chimici.
- Queste sospensioni sono particolarmente adatte all'uso come additivo di fluidi
- 30 acquosi per il trattamento di formazioni sotterranee. Tali trattamenti includono (ma

non sono limitati a) operazioni per la produzione di petrolio e gas, come perforazione, completamento, stimolazione (acidificazione o fratturazione acida o fratturazione idraulica), bonifica, "workover", pulizia o rimozione delle incrostazioni.

Le sospensioni possono essere impiegate anche in trattamenti sotterranee per scopi diversi da quelli sopra menzionati, ad esempio per operazioni di scavo di gallerie e di ingegneria civile.

Secondo l'invenzione, le sospensioni a base solvente dell'invenzione sono particolarmente adatte nelle operazioni di perforazione per la produzione di petrolio e gas.

- 10 Per dimostrare i vantaggi della sospensione di asfaltite a base solvente della presente invenzione, sono state preparate sospensioni con sospensivanti esemplificativi, valutandone il comportamento reologico e la stabilità delle sospensioni da loro ottenute.

ESEMPI

- 15 Negli esempi sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- Gilsonite (Gilsonite Co.), trattata con l'8% in peso di Pluronic L101 (BASF);
- "Bottoms" di Polipropilene glicole (PPGB), contenenti circa il 4,5% in peso di acqua;
- Polimero Acrilico Reticolato secondo l'invenzione (CAAP)
- TC-Carbomer 340, (Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd.) acido poliacrilico reticolato;
- 20 • TC-Carbomer 380, (Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd.) acido poliacrilico reticolato;
- Sokalan PA 25 CL PN (BASF), acido poliacrilico parzialmente neutralizzato;
- Floprint 270 P (SNF), poliacrilammide anionica;
- 25 • CGB-211 (American Colloid Company), bentonite;
- Antischiuma, alcol estere.

Esempi 1-8

Le sospensioni comparative e le sospensioni secondo l'invenzione sono state preparate aggiungendo goccia a goccia il polimero in emulsione al veicolo sotto agitazione meccanica.

30

Dopo 10 minuti di omogeneizzazione, il pH è stato corretto a un valore di circa 5 con acido acetico.

Successivamente, al veicolo addensato, è stata aggiunta lentamente sotto agitazione meccanica la polvere di asfaltite. La miscela è stata agitata per ulteriori 10 minuti per ottenere una sospensione omogenea.

Alla fine della procedura, alla sospensione è stato aggiunto un antischiuma.

Le sospensioni comparative sono state preparate utilizzando diversi agenti sospendenti polimerici e non polimerici.

Le composizioni delle sospensioni (% in peso) sono riportate nella Tabella 1.

10 Tabella 1

ESEMPI	1	2	3	4*	5*	6*	7*	8*
PPGB	81	74	79.5	82.4	82.4	81	82.4	81
CAAP	2.0	2.0	3.5					
TC-Carbomer 340				0.60				
TC-Carbomer 380					0.60			
Sokalan PA 25 CL PN						2.0		
Floprint 270 P							0.60	
CGB-211								0.60
Gilsonite	14	21	14	14	14	14	14	14
Antischiuma	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

* Comparativo

Caratterizzazione

La viscosità Brookfield RV delle sospensioni (30 rpm, 20 °C) è stata misurata secondo lo standard ASTM D 2196.

- 15 La stabilità è stata valutata su vasetti di vetro sigillati, contenenti 200 mL di sospensione, conservati per 7 giorni a temperatura ambiente e in stufa a circa 50°C. I risultati sono riportati in Tabella 2

Tabella 2

ESEMPI	1	2	3	4*	5*	6*	7*	8*
Viscosità (mPa*s)	5,200	7,200	8,600	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Stabilità RT	Stable	Stable	Stable	Stable	Stable	Stable	Stable	Stable
Stabilità 50°C	Stable	Stable	Stable	Separ.	Separ.	Separ.	Separ.	Separ.

* Comparativo

N.D. = Non Determinato

I risultati del test di stabilità mostrano che il polimero in emulsione secondo
5 l'invenzione è particolarmente adatto a fornire sospensioni di asfaltite stabili e versabili, mentre i polimeri e l'argilla testati negli esempi comparativi non riescono a fornire sospensioni stabili a 50°C.

RIVENDICAZIONI

- 1) Una sospensione di asfaltite a base solvente comprendente, in base al peso totale della sospensione:
 - a) da 50 a 90 % in peso di un veicolo scelto nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, glicoleteri e loro miscele;
 - b) da 5 a 40 % in peso di una polvere di asfaltite;
 - c) da 0,1 a 5,0 % in peso di un sospensivante, in cui detto sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico.
- 2) La sospensione di asfaltite a base solvente della rivendicazione 1, comprendente:
 - a) da 60 a 85 % in peso di detto veicolo;
 - b) da 8 a 28 % in peso di una polvere di asfaltite;
 - c) da 0,2 a 3 % in peso di detto sospensivante.
- 3) La sospensione di asfaltite a base solvente della rivendicazione 1, comprendente ulteriormente da 0.5 a 20 % in peso di acqua.
- 4) La sospensione di asfaltite a base solvente della rivendicazione 1, in cui il sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e almeno il 20 % in peso di un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico.
- 5) La sospensione di asfaltite a base solvente della rivendicazione 4, in cui il sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente:
 - A) da 20 a 70% in peso di un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico;
 - B) da 20 a 70% in peso di un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico;
 - C) da 0 a 3% in peso di un monomero polietilenicamente insaturo;
 - D) da 0 a 10% in peso di un monomero associativo acrilico non-ionico;

in cui la somma di A) e B) rappresenta almeno l'80 % in peso della miscela di monomeri.

- 6) La sospensione di asfaltite a base solvente della rivendicazione 1, in cui il veicolo è scelto tra glicoli, poliglicoli e loro miscele.
- 7) La sospensione di asfaltite a base solvente della rivendicazione 6, in cui il veicolo è scelto i prodotti di scarto dalla produzione dei glicoli e miscele di questi prodotti di scarto.
- 8) Un fluido per trattamenti sotterranei a base acqua contenente da 0,1 a 10 g/100 ml di una sospensione di asfaltite a base solvente comprendente:
 - a) da 50 a 90 % in peso di un veicolo scelto nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, glicoleteri e loro miscele;
 - b) da 5 a 40 % in peso di una polvere di asfaltite;
 - c) da 0,1 a 5,0 % in peso di un sospensivante, in cui detto sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico;
- 9) Il fluido per trattamenti sotterranei a base acqua della rivendicazione 8, contenente da 0,2 a 5,0 g/100 ml di detta sospensione di asfaltite a base solvente.
- 10) Un metodo per il trattamento di una formazione sotterranea comprendente le fasi di:
 - i. preparare un fluido per trattamenti sotterranei a base acqua contenente da 0,1 a 10 g/100 ml di una sospensione di asfaltite a base di solvente comprendente:
 - a) da 50 a 90 % in peso di un veicolo scelto nel gruppo costituito da glicoli, poliglicoli, glicoleteri e loro miscele;
 - b) da 5 a 40 % in peso di una polvere di asfaltite;
 - c) da 0,1 a 5,0 % in peso di un sospensivante, in cui detto sospensivante è un copolimero ottenuto per polimerizzazione di una miscela di monomeri

- comprendente un monomero monoetilenicamente insaturo contenente un gruppo carbossilico e un alchil estere C₁-C₈ dell'acido (met)acrilico;
- ii. introdurre detto fluido a base aqua in una formazione sotterranea.