



(10) **DE 10 2011 121 254 A1** 2013.06.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 121 254.3**

(22) Anmeldetag: **15.12.2011**

(43) Offenlegungstag: **20.06.2013**

(51) Int Cl.: **C09D 175/04 (2012.01)**

C09K 8/12 (2012.01)

(71) Anmelder:

**Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH, 40721,
Hilden, DE**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675, München, DE

(72) Erfinder:

**Kuhlmann, Peter, Dr., 42489, Wülfrath, DE; Winter,
Reinhard, 42489, Wülfrath, DE; Pollmann, Lars,
42105, Wuppertal, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 10 2010 051 817 A1
WO 2010/ 049 467 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung beschichteter Proppants**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Proppants, sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen Proppants, Verwendungen davon und Verfahren unter Verwendung der Proppants. Das Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Proppant umfasst die folgenden Schritte:

(a) Mischen eines Proppants mit einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, wobei die Polyolkomponente aus einer oder mehreren Polyolverbindungen und gegebenenfalls einer oder mehreren anderen hydroxygruppenhaltigen Verbindungen besteht und wobei die Polyolkomponente kein Phenolharz enthält,

wobei die Isocyanatkomponente aus einem oder mehreren Isocyanaten mit mindestens 2 Isocyanatgruppen und gegebenenfalls anderen isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen besteht, und

wobei x Gewichtsteile der Isocyanatkomponente in Bezug auf 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente eingesetzt

werden, wobei x gleich ca. 105% bis ca. 550% des nachfolgend definierten Isocyanatgrundwertes ist:

$$\text{Isocyanatgrundwert} = \frac{42 \cdot 100\text{-OH-Gehalt (\% der Polyolkomponente)}}{17 \cdot \text{NCO-Gehalt (\% der Isocyanatkomponente)}}$$

;

(b) Härten des in Schritt (a) erhaltenen Gemisches durch Behandeln mit einem Katalysator; und

(c) gegebenenfalls einmaliges oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte (a) und (b), wobei als Proppant in Schritt (a) das im jeweils vorherigen Schritt (b) erhaltene Gemisch oder das daraus isolierte Proppant als ein Proppant eingesetzt wird,

wobei die Polyolkomponente in Schritt (a) jeweils gleich oder verschieden von der im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendeten Polyolkomponente ist, und

wobei die Isocyanatkomponente in Schritt (a) jeweils gleich oder verschieden von der im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendeten Isocyanatkomponente ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Proppants, sowie die nach diesem Verfahren erhältlichen Proppants, Verwendungen davon und Verfahren unter Verwendung der Proppants.

[0002] Zur Verbesserung der Effizienz bei der Erdöl- und Erdgasförderung wird das sogenannte Frac-Verfahren eingesetzt. Hierbei werden durch das Einpressen von Flüssigkeit (sogenannte Frac-Flüssigkeit) in die öl- und gasfördernde Gesteinsschicht Risse (Frac) erzeugt.

[0003] Bei dieser Frac-Flüssigkeit handelt es sich zumeist um mit Polymeren geliertes Wasser. Um die künstlich erzeugten Fracs auf Dauer offen zu halten, werden der Frac-Flüssigkeit feste, mehr oder weniger kugelförmige Materialien, wie z. B. Keramikkugeln oder Sand, als sogenannte Proppants (Stützmittel), zugemischt. Diese Proppants werden mit der Frac-Flüssigkeit in den Frac eingeschwemmt. Danach wird das Gel gebrochen und entfernt. Auf diese Weise werden poröse Schichten im öl- oder gashaltigen Untergrund erzeugt, die den Zufluss und die Förderkapazität der Bohrung erhöhen. Das Frac-Verfahren wird auch zur Effizienzsteigerung von geothermischen Anlagen eingesetzt.

[0004] Die porösen Schichten müssen dem Druck des umliegenden Gesteins standhalten und sollen auf Dauer eine hohe Durchlässigkeit und Porosität gewährleisten. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten des auftretenden Öls oder Gases besteht außerdem die Gefahr, dass die Proppants aus dem künstlich erzeugten Frac herausgeschwemmt werden und der Frac wieder geschlossen wird. Die ausgeschwemmten Proppants erschweren außerdem die Weiterleitung und Weiterverarbeitung des geförderten Erdöls und Gases, da sie abrasiv sind und Ventile und Rohrleitungen beschädigen oder verstopfen können. Dieses Ausspülen der Proppants aus dem Frac bezeichnet man als „Flow back“.

[0005] Um Flow back zu verhindern und zusätzlich die Druckfestigkeit der Proppants zu erhöhen, ist es üblich, diese zumeist mineralischen runden oder körnigen Materialien mit Kunstharzen, wie z. B. Phenolharz, Epoxidharz, Polyurethan-Phenolharz, Furanharz, etc., zu beschichten. Beschichtete Proppants und Verfahren zu ihrer Herstellung sind z. B. aus US 2002/0048676, US 2003/0131998, US 2003/0224165, US 2005/0019574, US 2007/0161515, US 2008/0230223, WO 2010/049467, US 4,920,192, US 5,048,608 und US 5,199,491 bekannt. Durch spezielle Formulierungen versucht man, eine Fixierung (Verklebung) der Proppants in der Gesteinsspaltung zu erreichen, um das Ausspülen der Proppants aus dem Frac zu verhindern. Diesen Effekt bezeichnet man als „Flow back control“.

[0006] Die Fixierung der Proppants wird üblicherweise über eine Nachhärtung der Beschichtung erreicht. Das heißt während der Beschichtung, Lagerung und Eintragung der Proppants darf das Beschichtungsharz nicht komplett aushärten (b-stage). Die beschichteten Proppants sind rieselfähig, aber das Beschichtungsharz ist noch leicht thermoplastisch. Die endgültige Härtung soll erst erfolgen, wenn die Proppants im Frac platziert sind. Dies erfolgt unter den dort herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen.

[0007] Phenolharzbeschichtete Proppants wurden im Stand der Technik durch Aushärten von Phenolharz-Präpolymeren auf den Proppants hergestellt. Aufgrund der bei der Aushärtung benötigten Temperaturen kommt es dabei zur Emission von Phenolen und/oder Formaldehyd. Auch im Einsatz weisen solche konventionellen Proppants insofern Nachteile auf, als es bei den im Frac herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen zur Freisetzung von phenolischen Abbauprodukten der Beschichtungsharze kommt, was aus ökologischer Sicht unerwünscht ist. Es werden daher Überlegungen angestellt, den Einsatz solcher Proppants einzuschränken bzw. zu verbieten. Aber auch aus Polyurethanharz beschichtete Proppants, die ein Phenolharz als eine Polyolkomponente enthalten, können unter den im Frac herrschenden Bedingungen phenolische Bestandteile ausgewaschen werden und zu einer Belastung der Umwelt beitragen. Deshalb besteht eine der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe darin, beschichtete Proppants bereitzustellen, die derartige Probleme vermeiden und eine Beschichtung mit einer guten chemischen und/oder thermischen Beständigkeit aufweisen.

[0008] Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe, indem sie ein Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Proppant zur Verfügung stellt, das die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Mischen eines Proppants mit einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, wobei die Polyolkomponente aus einer oder mehreren Polyolverbindungen und gegebenenfalls einer oder mehreren anderen hydroxygruppenhaltigen Verbindungen besteht und wobei die Polyolkomponente kein Phenolharz enthält,

wobei die Isocyanatkomponente aus einem oder mehreren Isocyanaten mit mindestens 2 Isocyanatgruppen und gegebenenfalls einer oder mehreren anderen isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen besteht, und wobei x Gewichtsteile der Isocyanatkomponente in Bezug auf 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente eingesetzt werden, wobei x gleich ca. 105% bis ca. 550%, bevorzugt ca. 130% bis 450%, stärker bevorzugt ca. 150% bis ca. 350%, noch stärker bevorzugt ca. 170% bis ca. 300%, des nachfolgend definierten Isocyanatgrundwertes ist:

$$\text{Isocyanatgrundwert} = \frac{42 \cdot 100 \cdot \text{OH-Gehalt (\% der Polyolkomponente)}}{17 \cdot \text{NCO-Gehalt (\% der Isocyanatkomponente)}}$$

;

(b) Härten des in Schritt (a) erhaltenen Gemisches durch Behandeln mit einem Katalysator; und
(c) gegebenenfalls einmaliges oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte (a) und (b), wobei als Proppant in Schritt (a) das im jeweils vorherigen Schritt (b) erhaltene Gemisch oder das daraus isolierte Proppant als ein Proppant eingesetzt wird, wobei die Polyolkomponente beim Wiederholen des Schritts (a) jeweils gleich oder verschieden von der im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendeten Polyolkomponente ist, und wobei die Isocyanatkomponente beim Wiederholen des Schritts (a) jeweils gleich oder verschieden von der im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendeten Isocyanatkomponente ist.

[0009] Die Erfindung betrifft außerdem beschichtete Proppants, die durch dieses Verfahren erhältlich sind, sowie Verwendungen der beschichteten Proppants und Verfahren unter Verwendung der beschichteten Proppants.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Proppant wird nachfolgend im Detail beschrieben.

Schritt (a) des Verfahrens zur Herstellung von beschichtetem Proppant

[0011] In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Proppant mit einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente gemischt.

[0012] Die zu beschichtenden Proppants sind nicht besonders beschränkt und können aus den auf dem Fachgebiet bekannten Proppants ausgewählt werden. Beispiele sind Sand, Keramikpartikel (bspw. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Zirkondioxid, Cerdioxid, Mangandioxid, Eisenoxid, Calciumoxid, oder Bauxit) oder auch andere körnige Materialien. Die zu beschichtenden Proppants haben bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von ca. 50 µm bis ca. 3000 µm, stärker bevorzugt von ca. 100 µm bis ca. 2000 µm.

[0013] Die Polyolkomponente besteht aus einer oder mehreren Polyolverbindungen und gegebenenfalls einer oder mehreren anderen hydroxygruppenhaltigen Verbindungen. Die Polyolkomponente enthält im Wesentlichen kein Phenolharz. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "im Wesentlichen kein" oder die Aussage, dass die Polyolkomponente frei von einer bestimmten Verbindung ist, dass die Polyolkomponente weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.5 Gew.-%, stärker bevorzugt 0 Gew.-% der betreffenden Verbindung enthält.

[0014] Da alle hydroxygruppenhaltigen Verbindungen der Polyurethanbeschichtung als Bestandteile der Polyolkomponente angesehen werden, bedeutet das Merkmal, wonach die Polyolkomponente kein Phenolharz enthält, dass die komplette Polyurethanbeschichtung kein Phenolharz enthält. Bisher wurde angenommen, dass ein Phenolharzbestandteil aufgrund der hohen Reaktivität mit Isocyanaten notwendig ist, um Polyurethanbeschichtete Proppants effizient herstellen zu können. Es wurde jedoch überraschend festgestellt, dass Beschichtungen ohne Phenolharze nicht nur gut herstellbar sind, sondern darüber hinaus eine bessere chemische und/oder thermische Beständigkeit aufweisen als Beschichtungen, die Phenolharze enthalten. So werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens beschichtete Proppants bereit gestellt, die ökologisch unbedenklich einsetzbar sind und darüber hinaus aufgrund der Stabilität ihrer Beschichtung weitere Vorteile in der Anwendung mit sich bringen.

[0015] Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist es daher, dass die Polyolkomponente und damit die komplette Polyurethanbeschichtung im Wesentlichen kein Phenolharz enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyolkomponente im Wesentlichen keine bzw. keine Verbindungen mit phenolischen OH-Gruppen, d. h. OH-Gruppen, die an einen aromatischen Ring gebunden sind.

[0016] Abgesehen davon sind die in der Polyolkomponente einsetzbaren Polyolverbindungen nicht besonders beschränkt und umfassen alle hydroxygruppenhaltigen Verbindungen, die mindestens zwei, z. B. zwei, drei oder vier, primäre und/oder sekundäre Hydroxygruppen enthalten.

[0017] Im Hinblick auf eine gute Verarbeitbarkeit ist es vorteilhaft, Polyolverbindungen einzusetzen die bei Normaldruck (101,3 kPa) und Temperaturen von 40°C oder darüber, z. B. bei 40°C bis 120°C, vorzugsweise von 50°C oder darüber, z. B. bei 50°C bis 120°C und insbesondere bei 60°C oder darüber, z. B. 60 bis 120°C, flüssig sind. Ihre Viskosität (gemessen nach EN ISO 2884-2 mittels Rotationsviskosimeter) bei 50°C ist bevorzugt nicht höher als 10 Pa.s.

[0018] Beispiele für bevorzugte Polyolverbindungen sind aliphatische Polyetherpolyole, Polyesterpolyole wie Rizinusöl oder modifiziertes Rizinusöl, Polyacrylatpolyole, hydroxymodifizierte Pflanzenöle, aliphatische Kohlenwasserstoffpolyole oder Gemische aus diesen Verbindungen.

[0019] Beispiele für aliphatische Polyetherpolyole umfassen Polyalkylenetherpolyole, wie Polyethylenetherpolyole und Polypropylenetherpolyole, und Polyetherpolyole die neben den Polyetherketten tertiäre Amineinheiten umfassen, die als Initiatoren oder Verzeigungspunkt dienen, wie z. B. alkoxyliertes Ethylendiamin. Solche Polyetherpolyole sind bspw. unter dem Handelsnamen Desmophen von der Fa. Bayer oder unter dem Handelsnamen Voranol von der Fa. Dow Chemicals erhältlich. Bevorzugte Beispiele für aliphatische Polyetherpolyole sind Diethylenglykol, Triethylenglykol und höhere Homologe (z. B. solche mit $n = 3$ bis 8, wobei n die Anzahl der oligomerisierten Glykoleinheiten bezeichnet) Dipropylenglykol, Tripropylenglycol und höhere Homologe (z. B. solche mit $n = 3$ bis 8, wobei n die Anzahl der oligomerisierten Glykoleinheiten bezeichnet), alkoxyliertes Glycerin, wie z. B. polyethoxyliertes Glycerin oder polypropoxyliertes Glycerin, und alkoxyliertes Amin, wie z. B. polyethoxyliertes Ethylendiamin oder polypropoxyliertes Ethylendiamin.

[0020] Bevorzugte Polyole für die Polyolkomponente im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die aliphatischen Polyetherpolyole, sowie Rizinusöl (CAS 8001-79-4). Ebenfalls bevorzugt können auch Derivate von Rizinusöl eingesetzt werden, die durch Hydroxylierung von Rizinusöl erhältlich sind, sogenannte hydroxymodifizierten Rizinusöle. Solche Derivate von Rizinusöl sind bspw. unter dem Handelsnamen Neukapol von der Fa. Altropol erhältlich.

[0021] Aliphatische Kohlenwasserstoffpolyole umfassen beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiole oder Hexandiole.

[0022] Neben der Polyolverbindung kann die Polyolkomponente auch andere hydroxygruppenhaltige Verbindungen enthalten.

[0023] Die optionalen anderen hydroxygruppenhaltigen Verbindungen sind nicht besonders beschränkt und können aus den auf dem Fachgebiet der Polyurethanchemie bekannten hydroxygruppenhaltigen Verbindungen ausgewählt werden, die beispielsweise zur Steuerung der Kettenlänge des Polyurethans eingesetzt werden, z. B. Alkohole bei denen es sich nicht um Polyolverbindungen handelt. Da auch monovalente Alkohole mit Isocyanaten reagieren können, werden sie hier für die Berechnung des Isocyanatgrundwerts als Bestandteil der Polyolkomponente berücksichtigt.

[0024] Die Menge an anderen hydroxygruppenhaltigen Verbindungen richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Proppantbeschichtung und kann vom Fachmann geeignet gewählt werden. Sie ist typischerweise jedoch klein und liegt bei maximal 5 Gew.-%, bevorzugt maximal 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller in der Polyolkomponente enthaltenen Verbindungen als 100 Gew.-%.

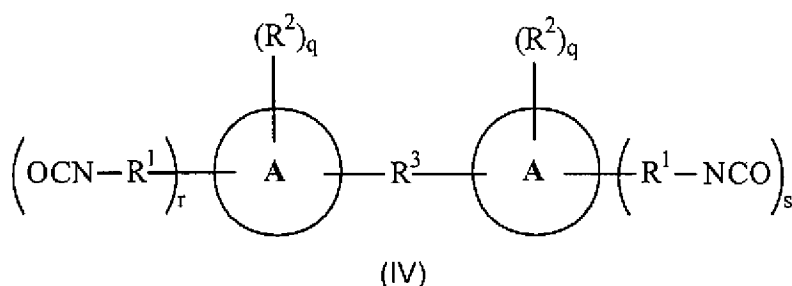
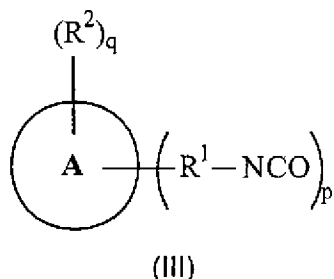
[0025] Die Isocyanatkomponente besteht aus einem oder mehreren Isocyanaten mit mindestens 2 Isocyanatgruppen, z. B. zwei, drei oder vier Isocyanatgruppen und gegebenenfalls anderen isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen.

[0026] Das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen ist nicht besonders beschränkt und kann aus den auf dem Fachgebiet bekannten Isocyanatgruppen ausgewählt werden.

[0027] Als Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen kann bevorzugt ein aliphatisches oder ein aromatisches Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen (z. B. ein Diisocyanat, Triisocyanat oder Tetraisocyanat) oder ein Oligomer oder ein Polymer davon verwendet werden. Diese Isocyanate mit mindestens 2 Isocyanat-

gruppen können außerdem carbocyclisch oder heterocyclisch sein bzw. eine oder mehrere heterocyclische Gruppen enthalten.

[0028] Das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen ist bevorzugt eine Verbindung der Formel (III) oder eine Verbindung der Formel (IV):



[0029] In den Formeln (III) und (IV) ist A jeweils unabhängig ein Aryl, Heteroaryl, Cycloalkyl oder Heterocycloalkyl. Bevorzugt ist A jeweils unabhängig ein Aryl oder Cycloalkyl. Stärker bevorzugt ist A jeweils unabhängig ein Aryl. Noch stärker bevorzugt ist A jeweils ein Phenyl.

[0030] Das genannte Aryl ist bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, stärker bevorzugt Phenyl.

[0031] Das genannte Heteroaryl ist bevorzugt ein Heteroaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, von denen 1, 2 oder 3 Ringatome jeweils unabhängig ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom sind und die übrigen Ringatome Kohlenstoffatome sind. Stärker bevorzugt ist das Heteroaryl ausgewählt aus Pyridinyl, Thienyl, Furyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyrazinyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Oxazolyl, Isoxazolyl oder Furazanlyl.

[0032] Das genannte Cycloalkyl ist bevorzugt ein C₃₋₁₀-Cycloalkyl, stärker bevorzugt ein C₅₋₇-Cycloalkyl.

[0033] Das genannte Heterocycloalkyl ist bevorzugt ein Heterocycloalkyl mit 3 bis 10 Ringatomen (stärker bevorzugt mit 5 bis 7 Ringatomen), von denen ein oder mehr (z. B. 1, 2 oder 3) Ringatome jeweils unabhängig ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom sind und die übrigen Ringatome Kohlenstoffatome sind. Stärker bevorzugt ist das Heterocycloalkyl ausgewählt aus Tetrahydrofuranlyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Aziridinyl, Azetidinyll, Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Morpholinyl, Pyrazolidinyl, Tetrahydrothienyl, Octahydroquinolinyl, Octahydroisoquinolinyl, Oxazolidinyl oder Isoxazolidinyl. Noch stärker bevorzugt ist das Heterocycloalkyl ausgewählt aus Tetrahydrofuranlyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Morpholinyl, Pyrazolidinyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolidinyl oder Isoxazolidinyl.

[0034] in den Formeln (III) und (IV) ist R¹ jeweils unabhängig eine kovalente Bindung oder C₁₋₄-Alkylen (z. B. Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen). Bevorzugt ist R² jeweils eine kovalente Bindung.

[0035] In den Formeln (III) und (IV) ist R² jeweils unabhängig Halogen (z. B. F, Cl, Br oder I), C₁₋₄-Alkyl (z. B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl) oder C₁₋₄-Alkyoxy (z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy). Bevorzugt ist R² jeweils unabhängig ein C₁₋₄-Alkyl. Stärker bevorzugt ist R² jeweils Methyl.

[0036] In Formel (IV) ist R³ eine kovalente Bindung, ein C₁₋₄-Alkylen (z. B. Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen) oder eine Gruppe -(CH₂)_{R31}-O-(CH₂)_{R32}-, wobei R31 und R32 jeweils unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sind. Bevorzugt ist R³ eine Gruppe -CH₂- oder eine Gruppe -O-.

[0037] In Formel (III) ist p gleich 2, 3 oder 4, bevorzugt 2 oder 3, stärker bevorzugt 2.

[0038] In den Formeln (III) und (IV) ist q jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 3, bevorzugt 0, 1 oder 2. Wenn q gleich 0 ist, hat die entsprechende Gruppe A keinen Substituenten R², weist anstelle von R² also Wasserstoffatome auf.

[0039] in Formel (IV) sind r und s jeweils unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei die Summe aus r und s gleich 2, 3 oder 4 ist. Bevorzugt sind r und s jeweils unabhängig 0, 1 oder 2, wobei die Summe aus r und s gleich 2 ist. Stärker bevorzugt ist r gleich 1 und s gleich 1.

[0040] Beispiele für das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen sind: Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cumol-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2-diisocyanat, 4-Brom-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4'-Diisocyanatdiphenylether, 5,6-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 4,4-diisocyanatodiphenylether, 4,6-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 9,10-Anthracendiisocyanat, 2,4,6-Toluoltriisocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylen-diisocyanat, 1,3-Cyclohexylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(Cyclohexylisocyanat), Xyloldiisocyanat, 1-Isocyanato-3-methylisocyanat-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1-3-Bis(isocyanato-1-methylethyl)-benzol (m-TMXDI), 1,4-Bis(isocyanato-1-methylethyl)-benzol (p-TMXDI), Oligomere oder Polymere der vorgenannten Isocyanatverbindungen, oder Gemische von zwei oder mehr der vorgenannten Isocyanatverbindungen oder Oligomeren oder Polymeren davon.

[0041] Besonders bevorzugt ist das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, ein Oligomer auf Basis von Toluoldiisocyanat oder ein Oligomer auf Basis von Diphenylmethandiisocyanat.

[0042] Erfindungsgemäß werden die zu beschichtenden Proppants mit einem Überschuss an Isocyanatkomponente im Verhältnis zur Polyolkomponente behandelt. In Schritt (a) werden daher x Gewichtsteile der Isocyanatkomponente in Bezug auf 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente eingesetzt. Dabei ist x gleich ca. 105% bis ca. 550%, bevorzugt ca. 130% bis ca. 450%, stärker bevorzugt ca. 150% bis ca. 350%, noch stärker bevorzugt ca. 170% bis ca. 300%, des nachfolgend definierten Isocyanatgrundwertes (d. h., x ist eine Zahl, die ca. 105% bis ca. 550%, bevorzugt ca. 130% bis ca. 450%, stärker bevorzugt ca. 150% bis ca. 350%, noch stärker bevorzugt ca. 170% bis ca. 300%, des nachfolgend definierten Isocyanatgrundwertes beträgt):

$$\text{Isocyanatgrundwert} = \frac{42 \cdot \text{OH-Gehalt (\% der Polyolkomponente)}}{17 \cdot \text{NCO-Gehalt (\% der Isocyanatkomponente)}}$$

[0043] Der Isocyanatgrundwert definiert die Menge der Isocyanatkomponente, die 100 Gewichtsteilen der Polyolkomponente äquivalent ist. Der NCO-Gehalt (%) der Isocyanatkomponente wird dabei nach DIN ISO 53185 bestimmt. Zur Bestimmung des OH-Gehaltes (%) der Polyolkomponente wird zunächst nach DIN ISO 53240 die sogenannte OH-Zahl in mg KOH/g bestimmt und dieser Wert durch 33 geteilt, um den OH-Gehalt zu ermitteln.

[0044] In Schritt (a) wird also ein Überschuss an NCO-Gruppen in der Isocyanatkomponente von Ca. 5% bis ca. 450%, bevorzugt ca. 30 bis ca. 350%, stärker bevorzugt ca. 50% bis ca. 250%, noch stärker bevorzugt ca. 70% bis ca. 200%, bezogen auf die OH-Gruppen in der Polyolkomponente eingesetzt.

[0045] Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung von Proppants ist es wesentlich, dass wie oben beschrieben ein Überschuss an Isocyanatkomponente im Verhältnis zur Polyolkomponente eingesetzt wird. Dadurch stehen ausreichend Isocyanatgruppen für die vorstehend postulierte Bildung von Dimeren und Trimeren zur Verfügung. Außerdem kann damit eine Reduktion des unerwünschten Flow back Effektes erreicht werden kann.

[0046] Durch den Überschuss an Isocyanatkomponente in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die durch dieses Verfahren erhältlichen beschichteten Proppants einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen in der Beschichtung auf. Dies ermöglicht eine kontrollierte Nachhärtung der Beschichtung im Frac, indem unter den Temperatur- und Druckbedingungen im Frac die freien endständigen Isocyanatgruppen der Beschichtung mit im Frac vorhandenem Wasser reagieren, wobei (Poly-)Harnstoffstrukturen gebildet werden. Es wird angenommen, dass die Isocyanatgruppen mit Wasser unter Freisetzung von CO₂ zu Aminogruppen reagieren, welche dann ihrerseits mit anderen freien Isocyanatgruppen der Beschichtung weiter zu Harnstoff-

strukturen reagieren. Durch die Nachhärtung der Beschichtung im Frac verkleben die Proppants und es bildet sich eine poröse, druckfeste, stabile Schicht mit hoher Durchlässigkeit. Auf diese Weise kann der Flow back Effekt reduziert werden.

[0047] Ein höherer Überschuss an Isocyanatkomponente ergibt in der Regel bessere Flow Back Control-Eigenschaften. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses von Isocyanatkomponente und Polyolkomponente lassen sich also die Eigenschaften der Beschichtung der Proppants weitgehend an die jeweils gewünschten, speziellen Anforderungen anpassen.

[0048] In Schritt (a) können außerdem ein oder mehrere Additive mit dem Proppant, der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente gemischt werden.

[0049] Diese Additive sind nicht besonders beschränkt und können aus den auf dem Fachgebiet bekannten Additiven ausgewählt werden.

[0050] Sofern eines dieser Additive Hydroxygruppen aufweist, ist es als andere hydroxygruppenhaltige Verbindung anzusehen, wie oben im Zusammenhang mit der Polyolkomponente beschrieben. Weist eines der Additive Isocyanatgruppen auf, ist es als andere isocyanatgruppenhaltige Verbindung zu betrachten. Additive mit Hydroxygruppen und Isocyanatgruppen können gleichzeitig als andere hydroxygruppenhaltige Verbindungen und als andere isocyanatgruppenhaltige Verbindungen angesehen werden.

[0051] Als Additive können z. B. Lösungsmittel, Weichmacher, Netzmittel, Molekularsiebe zur Entfernung des Reaktionswassers, Verdüner und/oder Haftvermittler (wie z. B. Silane) verwendet werden.

[0052] Zur Verbesserung der Haftung des Beschichtungsharzes auf dem Proppant können insbesondere Silane eingesetzt werden. Silane können als Additiv in Schritt (a) zugemischt werden, können aber auch mit reaktiven Bestandteilen der Polyolkomponente oder der Isocyanatkomponente chemisch umgesetzt werden. Funktionelle Silane, wie z. B. Aminosilane, Epoxy-, Aryl- oder Vinylsilane, sind kommerziell erhältlich und können, wie oben beschrieben, als Additiv verwendet werden oder mit den reaktiven Bestandteilen der Polyolkomponente oder der Isocyanatkomponente umgesetzt werden. Insbesondere Aminosilane und Epoxysilane lassen sich leicht mit der Isocyanatkomponente umsetzen.

[0053] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung beschichteter Proppants kann ohne die Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Dementsprechend ist das in Schritt (a) erhaltene Gemisch in einer Ausführungsform des Verfahrens lösungsmittelfrei oder im wesentlichen lösungsmittelfrei. Das Gemisch ist im wesentlichen lösungsmittelfrei, wenn es weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, und noch stärker bevorzugt weniger als 1 Gew.-% an Lösungsmittel, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten des Gemisches, enthält.

[0054] Bevorzugt wird das Verfahren ohne die Verwendung von organischen Lösungsmitteln durchgeführt. In diesem Fall ist das in Schritt (a) erhaltene Gemisch frei von organischen Lösungsmitteln oder im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln. Das Gemisch ist im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, wenn es weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, und noch stärker bevorzugt weniger als 1 Gew.-% an organischen Lösungsmitteln, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten des Gemisches, enthält.

[0055] In Schritt (a) können Proppant, Polyolkomponente, Isocyanatkomponente und optionale Additive nach einem beliebigen Verfahren gemischt werden.

[0056] Dazu kann ein Mischer verwendet werden, der nicht besonders beschränkt ist und aus den auf dem Fachgebiet bekannten Mischern ausgewählt werden kann. Beispielsweise kann ein Knetmischer oder ein Rührmischer verwendet werden. Dabei kann z. B. ein Trommelmischer, ein Tellermischer, ein Rohrmischer, ein Trogmischer oder ein Konusmischer eingesetzt werden. Am einfachsten lässt sich das Mischen in einer rotierenden Trommel vornehmen. Als kontinuierlicher Mischer kann z. B. eine Schnecke verwendet werden.

[0057] Das Mischen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. In geeigneten Mischern ist es beispielsweise möglich, Polyolkomponente, Isocyanatkomponente und optionale Additive kontinuierlich den Proppants zuzumischen und gleichzeitig mit einem Katalysator wie in Schritt (b) beschrieben zu behandeln, vorzugsweise mit einem Katalysator zu begasen. Beispielsweise können Polyolkomponente, Isocyanat-

komponente und die optionalen Additive in einem kontinuierlichen Mischer (wie z. B. einer Schnecke) mit dem Proppant gemischt und mit Amin (bspw. einem Luft-Amin-Gemisch oder einem Stickstoff-Amin-Gemisch wie weiter unten beschrieben) begast werden.

[0058] Vorzugsweise werden Proppant, Polyolkomponente, Isocyanatkomponente und die optionalen Additive homogen gemischt. Dadurch werden Polyolkomponente und Isocyanatkomponente gleichmäßig auf der Oberfläche der Proppants verteilt. Proppant, Polyolkomponente, Isocyanatkomponente und optionale Additive werden bevorzugt während des gesamten Mischvorganges in Bewegung gehalten.

[0059] Es besteht außerdem die Möglichkeit, mehrere Mischer hintereinander zu schalten oder auch die Proppants in mehreren Durchläufen in einem Mischer zu beschichten.

[0060] Die Temperatur, bei der Schritt (a) durchgeführt wird, ist nicht besonders beschränkt. Vorzugsweise wird Schritt (a) bei der gleichen Temperatur durchgeführt wie Schritt (b), bspw. bei einer Temperatur von ca. 40°C bis ca. 150°C, stärker bevorzugt bei einer Temperatur von ca. 60°C bis ca. 120°C.

Schritt (b) des Verfahrens zur Herstellung von beschichtetem Proppant

[0061] In Schritt (b) wird das in Schritt (a) erhaltene Gemisch mit einem Katalysator behandelt und dadurch gehärtet.

[0062] Der Katalysator ist nicht besonders beschränkt und kann aus den auf dem Fachgebiet bekannten Katalysatoren ausgewählt werden, welche die Reaktion von hydroxygruppenhaltigen Verbindungen mit isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen zu (Poly-)Urethanen katalysieren. Geeignete Katalysatoren können bspw. aus stickstoffhaltigen Verbindungen, metallorganischen Verbindungen (insbesondere aus zinnorganischen, eisenorganischen, bismutorganischen oder quecksilberorganischen Verbindungen) oder Kombinationen davon ausgewählt werden. Die metallorganischen Verbindungen werden bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Aminen, z. B. den nachfolgend beschriebenen Aminen, eingesetzt.

[0063] Als Katalysator wird bevorzugt ein Amin, eine zinnorganische Verbindung oder eine Kombination davon verwendet.

[0064] Das Amin ist vorzugsweise ein tertiäres Amin oder ein Stickstoff enthaltender Heterocyclus, der ggf. substituiert sein kann, wie z. B. ein ggf. substituiertes Pyridin oder ein ggf. substituiertes Imidazol. Als tertiäres Amin wird bevorzugt eine Verbindung der Formel $(R)_3N$ eingesetzt, wobei R jeweils unabhängig ein (C_{1-6}) -Kohlenwasserstoff-Rest ist, welcher gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert ist. Bevorzugt ist R jeweils unabhängig ein (C_{1-4}) -Alkyl-Rest, ein (C_{2-4}) -Alkenyl-Rest oder ein (C_{2-4}) -Alkinyl-Rest, wobei der Alkyl-Rest, der Alkenyl-Rest oder der Alkinyl-Rest gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituiert ist. Stärker bevorzugt ist R jeweils unabhängig ein (C_{1-4}) -Alkyl-Rest, der gegebenenfalls mit einer Hydroxygruppe substituiert ist. Besonders bevorzugt kann als Katalysator Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethylpropylamin, Triethanolamin, Vinylimidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 4-(3-Phenylpropyl)pyridin oder ein Gemisch davon eingesetzt werden.

[0065] Die zinnorganische Verbindung ist nicht besonders beschränkt und kann aus den auf dem Fachgebiet der Polyurethanchemie bekannten zinnorganischen Verbindung ausgewählt werden. Die zinnorganische Verbindung wird bevorzugt in Kombination mit einem oder mehreren Aminen, wie z. B. den oben beschriebenen Aminen, eingesetzt. Vorzugsweise ist die zinnorganische Verbindung eine Verbindung der Formel $(R^1)_2Sn(R^2)_2$, wobei R^1 jeweils unabhängig ein (C_{1-20}) -Kohlenwasserstoff-Carbonyloxy-Rest und R^2 jeweils unabhängig ein (C_{1-8}) -Kohlenwasserstoff-Rest ist. Bevorzugt ist R^1 jeweils unabhängig ein (C_{1-20}) -Alkyl-Carbonyloxy-Rest, ein (C_{2-20}) -Alkenyl-Carbonyloxy-Rest oder ein (C_{2-20}) -Alkinyl-Carbonyloxy-Rest. Stärker bevorzugt ist R^1 jeweils unabhängig ein (C_{9-13}) -Alkyl-Carbonyloxy-Rest. R^2 ist bevorzugt jeweils unabhängig ein (C_{1-8}) -Alkyl-Rest, ein (C_{2-8}) -Alkenyl-Rest oder ein (C_{2-8}) -Alkinyl-Rest; stärker bevorzugt ist R^2 jeweils unabhängig ein (C_{2-6}) -Alkyl-Rest. Dementsprechend kann als Katalysator besonders bevorzugt etwa Dibutylzinnildilaurat verwendet werden.

[0066] Vorzugsweise wird in Schritt (b) das in Schritt (a) erhaltene Gemisch mit einem gasförmigen Katalysator beaufschlagt. Als gasförmiger Katalysator kann z. B. ein Gemisch aus einem Trägergas (bspw. Stickstoff oder Luft) mit einem der oben beschriebenen Katalysatoren verwendet werden. Dazu kann z. B. das Trägergas, wie etwa Stickstoff oder Luft, durch einen in flüssigem Zustand vorliegenden Katalysator geleitet werden. Vorzugsweise wird als gasförmiger Katalysator ein Stickstoff-Amin-Gemisch oder ein Luft-Amin-Gemisch ein-

gesetzt, wobei das im Stickstoff-Amin-Gemisch oder im Luft-Amin-Gemisch enthaltene Amin bspw. ein niedrig siedendes Amin ist (bevorzugt ein bei einer Temperatur von 90°C oder weniger, stärker bevorzugt bei 70°C oder weniger, noch stärker bevorzugt bei 40°C oder weniger, siedendes Amin), besonders bevorzugt etwa Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylpropylamin, Dimethylisopropylamin oder ein Gemisch davon. Das als gasförmiger Katalysator eingesetzte Amin kann z. B. mit Säurewäschern aufgefangen werden. Bei der Luft in dem Luft-Amin-Gemisch handelt es sich bevorzugt um getrocknete Luft, stärker bevorzugt um wasserfreie Luft.

[0067] Die Reaktionszeit in Schritt (b) ist nicht besonders beschränkt und hängt von der Art und Menge des verwendeten Katalysators ab. Bei Beaufschlagen mit einem gasförmigen Katalysator kann in manchen Ausführungsformen eine Reaktionszeit von weniger als 1 Minute gewählt werden.

[0068] Das Behandeln mit einem Katalysator in Schritt (b) wird so durchgeführt, dass es zu einer Härtung durch Reaktion der Isocyanatkomponente mit der Polyolkomponente unter Ausbildung von Polyurethanstrukturen kommt. Damit eine Nachhärtung der Beschichtung im Frac stattfinden und dadurch eine Reduktion des Flow back Effektes erreicht werden kann, dürfen die freien Isocyanatgruppen in Schritt (b) nicht mit Wasser unter Bildung von Harnstoffstrukturen weiterreagieren. In Schritt (b) wird also nur eine teilweise Härtung durchgeführt.

[0069] Die Bedingungen des Härtens in Schritt (b) können von einem Fachmann auf verschiedene Weise so eingestellt werden, dass eine Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser zu Harnstoffstrukturen kaum stattfindet. In einer bevorzugten Ausführungsform wird dies bspw. dadurch erreicht, dass das Härten in Schritt (b) bei einer Temperatur von ca. 40°C bis ca. 150°C, bevorzugt von ca. 60°C bis ca. 140°C, stärker bevorzugt ca. 75°C bis ca. 130°C, noch stärker bevorzugt ca. 80 bis ca. 120°C, durchgeführt wird. Der Druck kann ca. 50 bis ca. 200 kPa, bevorzugt ca. 100 bis ca. 150 kPa (z. B. bei einem Standarddruck von ca. 101,3 kPa), betragen.

[0070] Obwohl es nicht beabsichtigt ist, die vorliegende Erfindung auf eine bestimmte Theorie zu beschränken, wird angenommen, dass die Isocyanatgruppen der Isocyanatkomponente vor allem bei höheren Verarbeitungstemperaturen miteinander reagieren, so dass dimere und trimere Isocyanatverbindungen, bevorzugt trimere Isocyanatverbindungen, entstehen. Es wird weiterhin angenommen, dass diese dimeren und trimeren Isocyanatverbindungen mit der Polyolkomponente zu Polyurethanen reagieren, die chemisch und/oder thermisch beständiger, z. B. beständiger gegen Hydrolyse, sind.

[0071] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Härten in Schritt (b) bspw. unter Wasserausschluss oder bei geringem Wassergehalt durchgeführt werden. Auch dadurch findet eine Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser zu Harnstoffstrukturen kaum statt. In diesem Fall beträgt der Wassergehalt des in Schritt (a) erhaltenen Gemisches bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, noch stärker bevorzugt weniger als 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Gemisches als 100 Gew.-%. Ein solcher niedriger Wassergehalt kann z. B. dadurch erreicht werden, dass die in Schritt (a) eingesetzten Ausgangsstoffe – Proppant, Polyolkomponente, Isocyanatkomponente und optionale Additive – in getrockneter Form, bevorzugt in wasserfreier Form, eingesetzt werden. Außerdem kann, wie oben beschrieben, ein gasförmiger Katalysator in Form eines Stickstoff-Amin-Gemisches oder eines Luft-Amin-Gemisch verwendet werden, wobei für das Luft-Amin-Gemisch bevorzugt getrocknete Luft, stärker bevorzugt wasserfreie Luft, eingesetzt wird.

Schritt (c) des Verfahrens zur Herstellung von beschichtetem Proppant

[0072] Schritt (c) ist optional. Dabei werden die vorherigen Schritte (a) und (b) gegebenenfalls einmal oder mehrmals wiederholt (z. B. 1–5 mal, 2–4 mal oder 2–3 mal), d. h. das in Schritt (b) erhaltene, beschichtete und gehärtete Proppant wird wieder mit Polyolkomponente und Isocyanatkomponente gemischt und das Gemisch mit einem Katalysator behandelt und dadurch gehärtet. Auf diese Weise kann die Dicke der Beschichtung der Proppants eingestellt werden.

[0073] In Schritt (c) kann entweder direkt das in Schritt (b) erhaltene, gehärtete Gemisch eingesetzt werden (d. h. das in Schritt (b) erhaltene Gemisch kann direkt mit Polyolkomponente und Isocyanatkomponente gemischt und anschließend mit einem Katalysator behandelt werden) oder es wird nur das beschichtete und gehärtete Proppant eingesetzt, das in diesem Fall aus dem in Schritt (b) erhaltenen Gemisch isoliert und gegebenenfalls gereinigt wird.

[0074] Bei der einmaligen oder mehrmaligen Wiederholung der Schritte (a) und (b) kann als Polyolkomponente in Schritt (a) die gleiche oder eine andere Polyolkomponente als die im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendete Polyolkomponente eingesetzt werden. Gleichermaßen kann als Isocyanatkomponente in Schritt (a) die gleiche oder eine andere Isocyanatkomponente als die im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendete Isocyanatkomponente eingesetzt werden. Außerdem können bei Wiederholung der Schritte (a) und (b) auch die jeweiligen Mengen an Polyolkomponente und Isocyanatkomponente variiert werden.

[0075] Gerade bei hohem Auftragsgewicht an Beschichtungsharz empfiehlt es sich, die Beschichtung durch ein- oder mehrmalige Wiederholung der Schritte (a) und (b), wie oben beschrieben, stufenweise vorzunehmen, um ein Verkleben oder Zusammenbacken der Proppants während des Beschichtungsvorganges zu vermeiden.

[0076] Die Menge des Beschichtungsharzes, also des auf ein Proppant aufgetragenen Polyurethanharzes, liegt bevorzugt bei ca. 0,5 bis ca. 10 Gew.-%, stärker bevorzugt bei ca. 2 bis ca. 5 Gew.-%, Harz bezogen auf die Masse des Proppants als 100 Gew.-%.

[0077] Die beschichteten Proppants der vorliegenden Erfindung, die durch das hier bereitgestellte Verfahren erhältlich sind, weisen einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen in der Beschichtung auf. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass die freien Isocyanatgruppen in der Harzmatrix der Beschichtung eingebettet sind und nur zum Teil an der Oberfläche der beschichteten Proppants vorliegen. Es wird deshalb angenommen, dass bei der Lagerung und während des Einbringungsvorganges in einen Frac kaum eine Reaktion der freien Isocyanatgruppen stattfindet. Eine wesentliche Reaktion und damit eine Nachhärtung findet erst unter den erhöhten Temperatur- und Druckbedingungen im Frac statt. Die erfindungsgemäßen beschichteten Proppants zeichnen sich durch gute Lagerfähigkeit aus und können deshalb auch problemlos als vorbeschichtetes Material an die Bohrstelle gebracht werden.

[0078] Die beschichteten Proppants können zusätzlich noch mit Netzmitteln oder Hilfsmitteln zur Verbesserung der Rieselfähigkeit, wie z. B. Talkum oder Stearat, behandelt werden.

[0079] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Frac-Flüssigkeit umfassend die erfindungsgemäßen beschichteten Proppants. Dementsprechend schließt die Erfindung die Verwendung der beschichteten Proppants bei der Förderung von Erdöl oder Erdgas ein.

[0080] Die Frac-Flüssigkeit ist nicht besonders beschränkt und kann aus den auf dem Fachgebiet bekannten Frac-Flüssigkeiten ausgewählt werden. Geeignete Frac-Flüssigkeiten sind bspw. in "WC Lyons, GJ Plisga: Standard handbook of Petroleum and natural gas engineering; Gulf Professional Publishing; 2005" beschrieben. Die Frac-Flüssigkeit kann z. B. mit Polymeren geliertes Wasser, eine mit Polymeren gelierte Öl-in-Wasser-Emulsion, oder eine mit Polymeren gelierte Wasser-in-Öl-Emulsion umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Frac-Flüssigkeit folgende Bestandteile in den angegebenen Proportionen: 1000 l Wasser; 20 kg Kaliumchlorid; 0,120 kg Natriumacetat; 3,6 kg Guar Gum (wasserlösliches Polymer); Natriumhydroxid (nach Bedarf) zum Einstellen eines pH-Wertes von 9 bis 11; 0,120 kg Natriumthiosulfat; und 0,180 kg Ammoniumpersulfat.

[0081] Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Förderung von Erdöl oder Erdgas, welches das Einpressen der beschichteten Proppants in einer Frac-Flüssigkeit (d. h. das Einpressen einer Frac-Flüssigkeit, welche die beschichteten Proppants enthält) in eine erdöl- oder erdgashaltige Gesteinsschicht, bzw. das Einleiten in einen Frac in der erdöl- oder erdgashaltigen Gesteinsschicht, umfasst. Das Verfahren ist nicht besonders beschränkt und kann auf die auf dem Fachgebiet bekannte Weise durchgeführt werden.

[0082] Durch das Einbringen der beschichteten Proppants bildet sich ein Frac in der erdöl- oder erdgashaltigen Gesteinsschicht, und die erfindungsgemäßen beschichteten Proppants härten im Frac in Gegenwart von Wasser nach. Unter den Temperatur- und Druckbedingungen im Frac reagieren die freien Isocyanatgruppen der beschichteten Proppants mit im Frac vorhandenem Wasser, wobei Harnstoffstrukturen gebildet werden. Es wird angenommen, dass die Isocyanatgruppen mit Wasser unter Freisetzung von CO₂ zu Aminogruppen reagieren, welche dann mit anderen freien Isocyanatgruppen der beschichteten Proppants weiter zu Harnstoffstrukturen reagieren. Die Bedingungen, unter denen die Nachhärtung stattfindet, können je nach Gesteinsschicht sehr unterschiedlich sein. Typische Bedingungen sind bspw. ein Druck im Bereich von ca. 690 bis ca. 100.000 kPa und eine Temperatur im Bereich von ca. 50 bis ca. 250°C. Durch die Nachhärtung der beschichteten Proppants im Frac bildet sich eine poröse, druckfeste, stabile Schicht mit hoher Durchlässigkeit. Die einzelnen Partikel werden miteinander verklebt. Dadurch kann eine Reduktion des Flow back Effektes erreicht werden.

[0083] Nach der Nachhärtung im Frac weisen die beschichteten Proppants vorzugsweise weniger als 90%, stärker bevorzugt weniger als 80%, noch stärker bevorzugt weniger als 70%, noch stärker bevorzugt weniger als 60%, und noch stärker bevorzugt weniger als 50%, des Gehaltes an freien Isocyanatgruppen auf, die vor dem Einbringen der Proppants in der Beschichtung vorhanden waren.

[0084] Der hierin verwendete Ausdruck „umfassen“ (sowie auch „enthalten“) hat die Bedeutung, dass unter anderem die jeweils genannten Komponenten umfasst bzw. enthalten sind, wobei auch andere, nicht genannte Komponenten enthalten sein können. Der Ausdruck „umfassen“ (bzw. „enthalten“) schließt aber auch die Bedeutung von „bestehen aus“ ein, d. h. die Möglichkeit, dass nur die jeweils genannten Komponenten und keine anderen, nicht genannten Komponenten enthalten sind.

[0085] Der hier verwendete Ausdruck „ca.“ bzw. „circa“ gibt an, dass eine geringfügige Abweichung von dem jeweils angegebenen Wert möglich ist. Soweit nichts anderes definiert ist, bezieht sich der Ausdruck „ca.“ auf eine mögliche Abweichung von $\pm 10\%$, bevorzugt von $\pm 5\%$, stärker bevorzugt von $\pm 2\%$, noch stärker bevorzugt von $\pm 1\%$, des angegebenen Wertes. Am stärksten bevorzugt ist der jeweils angegebene Wert selbst.

[0086] Die nachfolgenden Beispiele dienen dazu, die vorliegende Erfindung zu erläutern, ohne diese in irgendeiner Form einzuschränken.

Beispiele

[0087] 3000 g Sand (H32 Quarzwerke) wurden im Mischer vorgelegt und mit einem Heißluftgebläse auf die in der Tabelle angegebene Temperatur erhitzt. Die Gesamtmenge des Beschichtungsharzes (Polyol und Isocyanat) wurde auf 3,5 Gew.-%, bezogen auf den Sand, kalkuliert (105g). Die Menge der Einzelkomponenten Polyol und Isocyanat errechnet sich aus dem in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Mischungsverhältnis.

[0088] Den aufgeführten Polyolen wurden 3 g Aminosilan und, falls in der Tabelle (Mischung) erwähnt, Katalysator (6 g Dabco 33 LV/0,2 g DBTL Dibulyzindilaurat) zugemischt.

[0089] Die vorgemischte Polyolkomponente wurde 30 sec. mit dem vorgewärmten Sand gemischt. Dann wurde innerhalb von 20 sec. das Isocyanat (oligomeres MDI mit einem NCO-Gehalt von 30–33% und einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,5) zudosiert. Nach weiteren 20 sec. Mischzeit wurde, falls in der Tabelle (Begasung) angegeben, mit einem Dimethylisopropylamin/Luft-Gemisch begast. Dazu wurde getrocknete Luft durch eine mit dem Amin gefüllte Gaswaschflasche geleitet, auf diese Weise mit Amin gesättigt und in den Mischer geleitet.

[0090] Bei laufendem Mischer härtet die Beschichtung in weniger als einer Minute aus, und es entsteht eine rieselfähige Mischung.

[0091] Die auf dem Sand erhaltene Menge an Beschichtungsharz lässt sich über den Glühverlust (LOI) bestimmen. Die Wasser- und Temperaturbeständigkeit wurde über die Abnahme des Glühverlustes nach Behandlung des beschichteten Sandes im Autoklaven (48 h 130°C; 2,7 bar, 1 Gewichtsteil beschichteter Sand in 2 Gewichtsteilen Wasser) ermittelt. Die aus der Beschichtung gelösten Anteile ergeben sich aus der Abnahme des Glühverlustes nach der Behandlung im Autoklaven. Bestimmung des Glühverlustes (LOI) (entspricht dem Harzgehalt auf dem beschichteten Sand)

Bestimmung des Glühverlustes (nach DIN 18128)

[0092] Trocknung der des beschichteten Sandes 2 h 110°C im Trockenschrank (Gewichtskonstanz). Einwaage 2–3g Probe in Porzellantiegel einwiegen und 1 h bei 625°C im Muffelofen ausglühen. Der Glühverlust (Loss of ignition LOI) wird durch Auswiegen der Probe vor und nach dem Ausglühen ermittelt und nach folgender Formel errechnet:

$$\text{LOI} = \frac{(\text{Gewicht vor dem Ausglühen} - \text{Gewicht nach dem Ausglühen}) \times 100}{\text{Gewicht vor dem Ausglühen}}$$

[0093] Die Mengen der eingesetzten Komponenten sowie die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

[0094] Die folgenden Substanzen wurden in diesem Beispiel verwendet:
Phenolharz: Rezeptur gemäß Beispiel 2B der PCT/EP2011/070465 (in Gew.-%):

Polyetherpolyol 38; Cardanol 23; Phenolharz 39;
modifiziertes Rizinusöl: Handelsname Neukapol PN 1630, Fe. Altropol
Polyetherpolyol: Handelsname Desmophen 1380 BT, Fa. Bayer AG
Propoxyliertes Glycerin: Handelsname Voranol CP 300, Fa. Dow Chemicals

	Polyolbasis	Mischungsverhältnis Polyol/Isocyanat	Katalyse	Beschichtungs- temperatur	Ausgangs- Glühverlust	Glühverlust nach 48 h Autoklav	Verlust in %
Vergleichsbeispiel 1	Phenolpharz	30/70	Begasung	30 °C	3,42	2,91	14,91
Vergleichsbeispiel 2	Phenolpharz	30/70	Begasung	70 °C	3,48	2,97	14,65
1	Rizinusöl	50/50	Begasung	70 °C	3,45	3,29	4,64
2	Rizinusöl	40/60	Begasung	70 °C	3,48	3,37	3,16
3	Rizinusöl	30/70	Begasung	70 °C	3,46	3,28	5,20
4	Rizinusöl	30/70	Mischung	70 °C	3,41	3,29	3,52
5	modifiz. Rizinusöl	50/50	Begasung	70 °C	3,48	3,3	5,17
6	modifiz. Rizinusöl	30/70	Begasung	70 °C	3,46	3,33	3,76
7	Polyetherpolyol	30/70	Begasung	70 °C	3,51	3,13	10,83
8	Propoxyliertes Glycerin	30/70	Begasung	70 °C	3,45	3,2	7,25
9	Propoxyliertes Glycerin	30/70	Mischung	70 °C	3,43	3,19	7,00

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2002/0048676 [0005]
- US 2003/0131998 [0005]
- US 2003/0224165 [0005]
- US 2005/0019574 [0005]
- US 2007/0161515 [0005]
- US 2008/0230223 [0005]
- US 049467 [0005]
- US 4920192 [0005]
- US 5048608 [0005]
- US 5199491 [0005]
- EP 2011/070465 [0094]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- EN ISO 2884-2 [0017]
- CAS 8001-79-4 [0020]
- DIN ISO 53185 [0043]
- DIN ISO 53240 [0043]
- WC Lyons, GJ Plisga: Standard handbook of Petroleum and natural gas engineering; Gulf Professional Publishing; 2005 [0080]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von beschichtetem Proppant, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Mischen eines Proppants mit einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, wobei die Polyolkomponente aus einer oder mehreren Polyolverbindungen und gegebenenfalls einer oder mehreren anderen hydroxygruppenhaltigen Verbindungen besteht und wobei die Polyolkomponente kein Phenolharz enthält,

wobei die Isocyanatkomponente aus einem oder mehreren Isocyanaten mit mindestens 2 Isocyanatgruppen und gegebenenfalls einer oder mehreren anderen isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen besteht, und wobei x Gewichtsteile der Isocyanatkomponente in Bezug auf 100 Gewichtsteile der Polyolkomponente eingesetzt werden, wobei x gleich ca. 105% bis ca. 550% des nachfolgend definierten Isocyanatgrundwertes ist:

$$\text{Isocyanatgrundwert} = \frac{42 \cdot 100 \cdot \text{OH-Gehalt (\% der Polyolkomponente)}}{17 \cdot \text{NCO-Gehalt (\% der Isocyanatkomponente)}}$$

; (b) Härten des in Schritt (a) erhaltenen Gemisches durch Behandeln mit einem Katalysator; und

(c) gegebenenfalls einmaliges oder mehrmaliges Wiederholen der Schritte (a) und (b),

wobei als Proppant in Schritt (a) das im jeweils vorherigen Schritt (b) erhaltene Gemisch oder das daraus isolierte Proppant als ein Proppant eingesetzt wird,

wobei die Polyolkomponente in Schritt (a) jeweils gleich oder verschieden von der im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendeten Polyolkomponente ist, und

wobei die Isocyanatkomponente in Schritt (a) jeweils gleich oder verschieden von der im jeweils vorherigen Schritt (a) verwendeten Isocyanatkomponente ist.

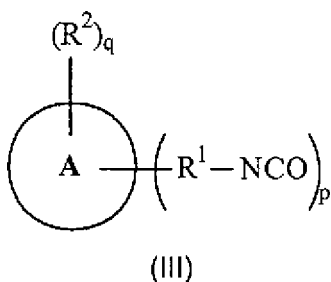
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Proppant Keramikpartikel oder Sand verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei als Proppant Keramikpartikel ausgewählt aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zinkoxid, Zirkondioxid, Cerdioxid, Mangandioxid, Eisenoxid, Calciumoxid oder Bauxit verwendet werden.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, wobei die Keramikpartikel oder der Sand eine mittlere Partikelgröße von ca. 50 µm bis ca. 3000 µm aufweisen.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polyolkomponente aus einem aliphatischen Polyether, einem Rizinusöl, modifiziertes Rizinusöl oder Gemische davon besteht.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen eine Verbindung der Formel (III) ist:



wobei:

A ein Aryl, Heteroaryl, Cycloalkyl oder Heterocycloalkyl ist;

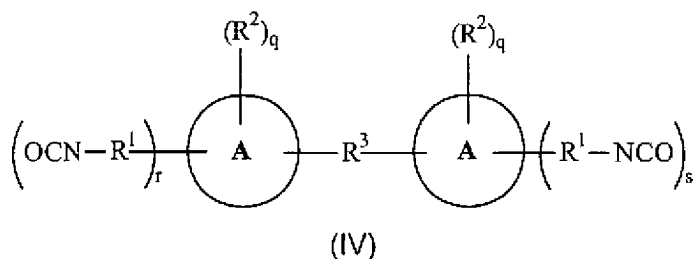
R¹ jeweils unabhängig eine kovalente Bindung oder C₁₋₄-Alkylen ist;

R² jeweils unabhängig Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkyoxy ist;

p gleich 2, 3 oder 4 ist; und

q eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist;

oder wobei das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen eine Verbindung der Formel (IV) ist:



wobei:

A jeweils unabhängig ein Aryl, Heteroaryl, Cycloalkyl oder Heterocycloalkyl ist;

R¹ jeweils unabhängig eine kovalente Bindung oder C₁₋₄-Alkylen ist;

R² jeweils unabhängig Halogen, C₁₋₄-Alkyl oder C₁₋₄-Alkyoxy ist;

R³ eine kovalente Bindung, ein C₁₋₄-Alkylen oder eine Gruppe -(CH₂)_{R31}-O-(CH₂)_{R32}-, wobei R31 und R32 jeweils unabhängig 0, 1, 2 oder 3 sind, ist;

q jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist; und

r und s jeweils unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4 sind, wobei die Summe aus r und s gleich 2, 3 oder 4 ist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Isocyanat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen ausgewählt ist aus Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cumol-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4-diisocyanat, Diphenylmethan-2,4-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2-diisocyanat, 4-Brom-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4'-Diisocyanatdiphenylether, 5,6-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 4,4-diisocyanatodiphenylether, 4,6-Dimethyl-1,3-phenyldiisocyanat, 9,10-Anthracendiisocyanat, 2,4,6-Toluoltriisocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylen-diisocyanat, 1,3-Cyclohexylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(Cyclohexylisocyanat), Xyloldiisocyanat, 1-Isocyanato-3-methylisocyanat-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1-3-Bis(isocyanato-1-methylethyl)benzol, 1,4-Bis(isocyanato-1-methylethyl)benzol, Oligomeren oder Polymeren davon, oder Gemischen davon.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei x im Bereich von ca. 150% bis ca. 350% des Isocyanatgrundwertes liegt.

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei in Schritt (a) ein oder mehrere Additive mit dem Proppant, der Polyolkomponente und der Isocyanatkomponente gemischt werden.

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei Schritt (a) bei einer Temperatur von ca. 40°C bis ca. 150°C durchgeführt wird.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 wobei der Wassergehalt des in Schritt (a) erhaltenen Gemisches weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Gemisches als 100 Gew.-%, beträgt.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Katalysator in Schritt (b) aus stickstoffhaltigen Verbindungen, metallorganischen Verbindungen oder Kombinationen davon ausgewählt ist.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, wobei der Katalysator ein Amin, eine zinnorganische Verbindung oder eine Kombination davon ist.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei das Amin eine Verbindung der Formel (R)₃N ist, wobei R jeweils unabhängig ein gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppen substituierter (C₁₋₆)-Kohlenwasserstoff-Rest ist.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, wobei das Amin aus Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylthylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethylpropylamin, Triethanolamin, Vinylimidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan oder einem Gemisch davon ausgewählt ist.

16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei die zinnorganische Verbindung eine Verbindung der Formel (R¹)₂Sn(R²)₂ ist, wobei R¹ jeweils unabhängig ein (C₁₋₂₀)-Kohlenwasserstoff-Carboxyloxy-Rest und R² jeweils unabhängig ein (C₁₋₈)-Kohlenwasserstoff-Rest ist.

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei die zinnorganische Verbindung Dibutylzinn-dilaurat ist.

18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei in Schritt (b) das in Schritt (a) erhaltene Gemisch mit einem gasförmigen Katalysator beaufschlagt wird, wobei der Katalysator gegebenenfalls ein Stickstoff-Amin-Gemisch oder ein Luft-Amin-Gemisch ist, wobei das Amin gegebenenfalls aus Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylpropylamin, Dimethylisopropylamin oder einem Gemisch davon ausgewählt ist.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei das Härten in Schritt (b) bei einer Temperatur von ca. 60°C bis ca. 140°C durchgeführt wird.

20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei das Härten in Schritt (b) bei einem Druck von ca. 50 kPa bis ca. 200 kPa durchgeführt wird.

21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei in Schritt (c) die Schritte (a) und (b) einmal bis fünfmal wiederholt werden.

22. Beschichtetes Proppant, erhältlich durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.

23. Verwendung des beschichteten Proppants gemäß Anspruch 22 bei der Förderung von Erdöl oder Erdgas.

24. Frac-Flüssigkeit, umfassend das beschichtete Proppant gemäß Anspruch 22.

25. Verfahren zur Förderung von Erdöl oder Erdgas, umfassend das Einbringen der Frac-Flüssigkeit gemäß Anspruch 24 in eine erdöl- oder erdgashaltige Gesteinsschicht.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25, wobei sich durch das Einbringen des beschichteten Proppants ein Frac in der erdöl- oder erdgashaltigen Gesteinsschicht bildet und das beschichtete Proppant im Frac nachhärtet.

27. Verfahren gemäß Anspruch 26, wobei das beschichtete Proppant im Frac bei einem Druck im Bereich von ca. 690 bis ca. 100.000 kPa, einer Temperatur im Bereich von ca. 50 bis ca. 250°C und in Gegenwart von Wasser nachhärtet.

28. Verwendung gemäß Anspruch 23 oder Frac-Flüssigkeit gemäß Anspruch 24 oder Verfahren gemäß einem der Ansprüche 25 bis 27, wobei die Frac-Flüssigkeit mit Polymer geliertes Wasser, eine mit Polymer gelierte Öl-in-Wasser-Emulsion, oder eine mit Polymer gelierte Wasser-in-Öl-Emulsion umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen