

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2010 (29.12.2010)

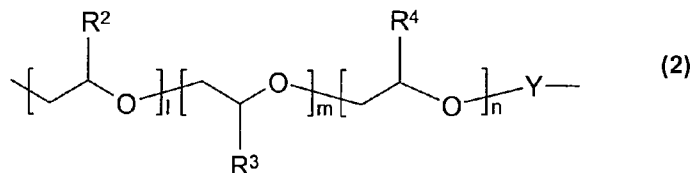
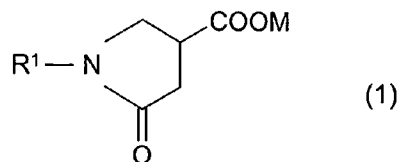
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/149251 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01F 17/32 (2006.01) *C09K 8/36* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003062
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Mai 2010 (19.05.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 030 411.8 25. Juni 2009 (25.06.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KAYSER, Christoph** [DE/DE]; Am Bangert 16b, 55127 Mainz (DE). **RÖSCH, Alexander** [DE/DE]; Gänsauweg 14a, 55276 Oppenheim (DE). **BOTTHOF, Gernot** [DE/DE]; Fischbacher Strasse 30, 36326 Antrifttal (DE). **LEINWEBER, Dirk** [DE/DE]; Theresenstrasse 40, 65779 Kelkheim (DE). **KUPFER, Rainer** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 89, 65795 Hattersheim (DE). **DIEMEL, Claudia** [DE/DE]; Mainstrasse 29, 63571 Gelnhausen (DE).
- (74) Anwälte: **MIKULECKY, Klaus** et al.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: WATER IN OIL EMULSION, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : WASSER-IN-ÖL-EMULSION VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to inverse emulsions, comprising a) a hydrophobic liquid as a continuous phase, b) water as a disperse phase, and c) a compound of the formula (1), where R¹ is a hydrocarbon group having between 6 and 30 C atoms or a group R⁵-O-X- M hydrogen, alkali metal, alkali earth metal, or an ammonia group, and where R⁵ is a hydrocarbon group having between 6 and 30 carbon atoms, X is C₂-C₆-alkylene or a poly(oxyalkylene) group of the formula, where I is a number between 1 and 50, m and n are numbers independent of I and of each other between 0 and 50, and R², R³, R⁴ are independent of each other and is hydrogen, CH₃, or CH₂CH₃, and Y is C₂-C₆-alkylene.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2010/149251 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Gegenstand der Erfindung sind inverse Emulsionen, enthaltend a) eine hydrophobe Flüssigkeit als kontinuierliche Phase b) Wasser als disperse Phase, und c) eine Verbindung der Formel (1) worin R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 C-Atomen oder eine Gruppe R^5-O-X M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen X C_2-C_6 -Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel worin I eine Zahl 1 bis 50, m, n unabhängig von I und voneinander eine Zahl von 0 bis 50, R^2 , R^3 , R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 oder CH_2CH_3 Y C_2-C_6 -Alkylen, bedeuten.

Wasser-in-Öl-Emulsion und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wasser-in-Öl-Emulsion (im Folgenden W/O-Emulsion oder inverse Emulsion) und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, wobei
5 substituierte Pyrrolidoncarbonsäuren als Emulgator verwendet werden.

Eine Emulsion ist eine disperse Mischung aus zwei oder mehr unvermischbaren Flüssigkeiten, wobei eine davon in der anderen dispergiert vorliegt. Bei der klassischen Emulsion aus Wasser und Öl kann das Öl entweder im Wasser
10 dispergiert sein (Öl-in-Wasser- oder O/W-Emulsion), oder das Wasser kann im Öl dispergiert sein (Wasser-in-Öl-, W/O- oder inverse Emulsion).

Emulsionen werden in einer Vielzahl von Gebieten, wie Textilien-, Leder- und Metallbehandlung, Lebensmitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Lacken, bei
15 Agrochemikalien, der Polymerisation, beim Reinigen und Polieren und bei der Erz-, Erdgas- und Erdölgewinnung, eingesetzt.

Emulsionen sind an sich instabile Systeme und das Risiko einer Verschlechterung ihrer Eigenschaften (z. B. durch Emulsionsspaltung) während der Lagerung ist
20 größer als bei einem nicht-emulgierten Produkt. Die sinnvolle Auswahl Ihrer Bestandteile und ein sinnvoller Herstellungsprozess können jedoch Emulsionen hervorbringen, deren Eigenschaften sich bei Lagerung und Anwendung nur unmerklich ändern. Solche Emulsionen erfüllen in den oben genannten Arbeitsgebieten wichtige Aufgaben. Die Einsatzmöglichkeiten sind extrem
25 Vielfältig und reichen von Lebensmitteln wie Mayonnaise bis hin zu Funktionsflüssigkeiten, wie z. B. inversen Bohrspülungsemulsionen.

Wichtige Eigenschaften für Emulsionen sind ihre Verdünnbarkeit, Viskosität, Farbe und Stabilität. Diese Eigenschaften hängen von der chemischen Natur der
30 kontinuierlichen Phase und dispersen Phase, dem Verhältnis der kontinuierlichen zu der dispersen Phase und der Teilchengröße der dispersen Phase ab. Bei einer bestimmten Emulsion hängen die Eigenschaften davon ab, welche Flüssigkeit die kontinuierliche Phase bildet, d. h. ob die Emulsion O/W oder W/O ist. Die

resultierende Emulsion wird durch den Emulgator (Typ und Menge), das Verhältnis der Inhaltsstoffe und die Reihenfolge der Zugabe von Inhaltsstoffen während des Mischens bestimmt.

- 5 Die Dispergierbarkeit (Löslichkeit) der Emulsion wird durch die kontinuierliche Phase bestimmt. Wenn somit die kontinuierliche Phase wasserlöslich ist, kann die Emulsion mit Wasser verdünnt werden. Wenn umgekehrt die kontinuierliche Phase öllöslich ist, kann die Emulsion mit Öl verdünnt werden.
- 10 Eine Emulsion ist stabil, solange die Teilchen der dispersen Phase nicht koaleszieren. Die Stabilität einer Emulsion hängt ab von der Teilchengröße, dem Unterschied in der Dichte der zwei Phasen, den rheologischen Eigenschaften der kontinuierlichen Phase und der vollendeten Emulsion, den Ladungen auf den Teilchen, der Natur, Wirksamkeit und der Menge des verwendeten Emulgators,
- 15 den Lagerbedingungen, einschließlich Temperaturschwankung, Bewegung und Vibration bzw. Schütteln sowie Verdünnung oder Verdunstung während der Lagerung oder des Gebrauchs. Die Stabilität einer Emulsion wird durch nahezu alle Faktoren, die an deren Formulierung und Zubereitung beteiligt sind, beeinflusst. Bei Formulierungen, die große Mengen an Emulgator enthalten, ist die
- 20 Stabilität vorwiegend eine Funktion des Typs und der Konzentration des Emulgators.

Emulgatoren lassen sich als ionisch oder nichtionisch je nach ihrem Verhalten einordnen. Ein ionischer Emulgator ist aus einer organischen lipophilen Gruppe (L)

25 und einer hydrophilen Gruppe (H) aufgebaut. Das Hydrophil-lipophile-Gleichgewicht (HLB) wird häufig zur Charakterisierung von Emulgatoren und verwandten Tensidmaterialien genutzt. Die ionischen Typen können weiter in anionisch und kationisch eingeteilt werden, je nach der Natur der ionenaktiven Gruppe. Der lipophile Anteil des Moleküls gilt in der Regel als der

30 oberflächenaktive Anteil.

Nichtionische Emulgatoren sind vollständig kovalent und zeigen keine offensichtliche Tendenz zu einer Ionisierung. Sie können daher mit anderen

nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln und ebenso entweder mit anionischen oder kationischen Mitteln kombiniert werden. Die nichtionischen Emulgatoren sind gleichfalls weniger empfänglich gegenüber der Wirkung von Elektrolyten als die anionischen oberflächenaktiven Mittel. Die Löslichkeit eines Emulgators ist von
5 größter Bedeutung bei der Zubereitung von emulgierbaren Konzentraten.

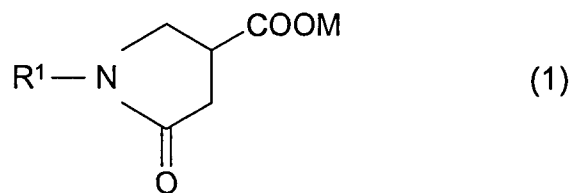
DE-A-10 2007 015757 offenbart die Verwendung von Polyvinylpyrrolidonen als Stabilisator für Emulsionen.

10 Aufgabe vorliegender Erfindung war es, Emulgatoren für die Herstellung inverser Emulsionen zu finden, die gegenüber den Emulgatoren des Standes der Technik verbesserte Wirksamkeit und verbesserte biologische Abbaubarkeit zeigen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass substituierte Pyrrolidoncarbonsäuren
15 und deren Salze ausgezeichnete Emulgatoren für inverse Emulsionen sind.

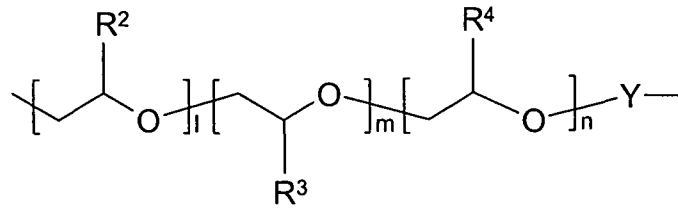
Gegenstand der Erfindung sind daher inverse Emulsionen, enthaltend

- a) eine hydrophobe Flüssigkeit als kontinuierliche Phase
b) Wasser als disperse Phase, und
20 c) eine Verbindung der Formel (1)



worin

- 25 R¹ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 C-Atomen oder eine Gruppe R⁵-O-X-
- M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe
- R⁵ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen
- X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel



worin

- 5 l eine Zahl 1 bis 50,
 m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,
 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 oder CH_2CH_3
 Y $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen,
 bedeuten.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer inversen Emulsion, indem zu einer Mischung aus einer hydrophoben Flüssigkeit und Wasser eine Verbindung der Formel (1) zugesetzt wird.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel (1) als Emulgator in inversen Emulsionen, die eine hydrophobe Flüssigkeit als kontinuierliche Phase und Wasser als disperse Phase enthalten.

Die Verbindung der Formel (1) wird im Folgenden auch als erfindungsgemäßer
 20 Emulgator bezeichnet.

- R^1 ist in einer Ausführungsform eine Kohlenwasserstoffgruppe, d. h. R^1 enthält dann keine Heteroatome. R^1 ist vorzugsweise $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_8\text{-C}_{30}$ -Alkenyl, $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl oder $\text{C}_7\text{-C}_{30}$ -Alkylaryl. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R^1 um
 25 eine lineare oder verzweigte $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -Alkyl oder Alkenylkette, z. B. n- oder iso-Octyl-, n- oder iso-Nonyl, n- oder iso-Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder längere Reste. Besonders bevorzugt sind Cocoyl- und Oleylreste. Ebenso kann R^1 ein $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Arylrest sein, der ein- oder mehrkernig ist und der Substituenten, insbesondere Alkyl- und/oder Alkenylreste,
 30 tragen kann. Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei R^1 um einen linearen oder

verzweigten, aliphatischen C₁₂-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest mit einer oder mehreren Doppelbindungen.

- R⁵ steht vorzugsweise für C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₆-C₃₀-Aryl oder C₇-C₃₀-Alkylaryl. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R⁵ um eine lineare oder verzweigte C₈-C₂₄-Alkyl oder Alkenylkette, z. B. n- oder iso-Octyl-, n- oder iso-Nonyl, n- oder iso-Decyl, Undecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder längere Reste. Besonders bevorzugt sind Cocoyl- oder Oleylreste. Ebenso kann R⁵ ein C₆-C₃₀-Arylrest sein, der ein- oder mehrkernig ist und der Substituenten, insbesondere Alkyl- und/oder Alkenylreste, tragen kann. Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei R⁵ um einen linearen oder verzweigten, aliphatischen C₁₂-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest mit einer oder mehreren Doppelbindungen.
- 15 X und Y stehen vorzugsweise für eine Gruppe der Formel $-(CHR^{16})_k-$, worin R¹⁶ für H, CH₃ oder CH₂CH₃ und k für eine Zahl von 2 bis 6 stehen. R¹⁶ steht vorzugsweise für H. k steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 4. Besonders bevorzugt steht $-(CHR^{16})_k-$, für Gruppen der Formeln $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-$. R¹⁶ kann in allen Einheiten $-(CH_2R^{16})-$ die gleiche Bedeutung, oder verschiedene Bedeutungen aufweisen.
- 20

l steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 10.

- m steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht m für null, 1, 2 oder 3.
- 25

n steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen m für null, 1, 2 oder 3 und n für null.

- 30 Die Pyrrolidoncarbonsäuren der Formel (1), wenn M für H steht, können durch Neutralisierung in Salze umgewandelt werden.

Geeignete Neutralisierungsmittel sind Amine der Formel (2)



5 worin R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 C-Atomen stehen.

10 In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 und/oder R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für einen aliphatischen Rest. Dieser hat bevorzugt 1 bis 24, besonders bevorzugt 2 bis 18 und speziell 3 bis 6 C-Atome. Der aliphatische Rest kann linear, verzweigt oder zyklisch sein. Er kann weiterhin gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt ist der aliphatische Rest gesättigt. Der aliphatische Rest kann Substituenten wie beispielsweise Hydroxy-, C_1 - C_5 -Alkoxy-, Cyano-, Nitril-, Nitro- und/oder C_5 - C_{20} -Arylgruppen wie beispielsweise Phenylreste tragen. Die C_5 - C_{20} -Arylreste können ihrerseits gegebenenfalls mit Halogenatomen, halogenierten Alkylresten, C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_2 - C_{20} -Alkenyl-, Hydroxyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy- wie beispielsweise Methoxy-, Amid-, Cyano-, Nitril-, und/oder Nitrogruppen substituiert sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 und/oder R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen C_1 - C_6 -Alkyl-, C_2 - C_6 -Alkenyl- oder C_3 - C_6 -Cycloalkylrest und speziell für einen Alkylrest mit 1, 2, oder 3 C-Atomen. Diese Reste können bis zu drei Substituenten tragen. Besonders bevorzugte aliphatische Reste R^1 und/oder R^2 sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Hydroxypropyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, Hydroxybutyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Methylphenyl.

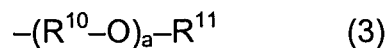
30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bilden R^7 und R^8 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring. Dieser Ring hat bevorzugt 4 oder mehr wie beispielsweise mit 4, 5, 6 oder mehr Ringglieder. Bevorzugte weitere Ringglieder sind dabei Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome. Die Ringe können ihrerseits wiederum Substituenten wie beispielsweise Alkylreste tragen. Geeignete Ringstrukturen sind beispielsweise Morpholinyl-, Pyrrolidinyl-, Piperidinyl-, Imidazolyl- und Azepanylreste.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls substituierte C_6 - C_{12} -Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte heteroaromatische Gruppe mit 5 bis
 5 12 Ringgliedern.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für einen mit Heteroatomen unterbrochenen Alkylrest. Besonders bevorzugte Heteroatome sind Sauerstoff und Stickstoff.

10

So stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander bevorzugt für Reste der Formel (3)



15

worin

R^{10} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Mischungen daraus,

20

R^{11} für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel $-R^{10}-NR^{12}R^{13}$,

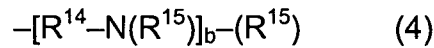
a für eine Zahl zwischen 2 und 50, bevorzugt zwischen 3 und 25 und insbesondere zwischen 4 und 10 und

25

R^{12} , R^{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 24 C-Atomen und bevorzugt 2 bis 18 C-Atomen, eine Arylgruppe- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern, eine Poly(oxyalkylen)gruppe mit 1 bis 50 Poly(oxyalkylen)einheiten, wobei sich die Polyoxyalkyleneinheiten von Alkylendioxyeinheiten mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, oder R^{12} und R^{13} gemeinsam mit dem
 30 Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4, 5, 6 oder mehr Ringgliedern bilden, stehen.

Weiterhin bevorzugt stehen R^7 , R^8 und/oder R^9 unabhängig voneinander für Reste

der Formel (4)



5 worin

R^{14} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen oder Mischungen daraus steht,

10 jedes R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen wie beispielsweise 2 bis 20 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest $-(R^{10}-O)_p-R^{11}$, oder einen Polyiminoalkylenrest $-[R^{14}-N(R^{15})]_q-(R^{15})$ stehen, wobei R^{10} , R^{11} , R^{14} und R^{15} die oben gegebenen Bedeutungen haben und q und p unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen

15 und

b für eine Zahl von 1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 wie beispielsweise drei, vier, fünf oder sechs steht.

20 Die Reste der Formel (4) enthalten vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Stickstoffatome.

Besonders bevorzugt sind wasserlösliche Alkylamine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, und längerkettige Mono-, Di- und Trialkylamine, sofern diese wasserlöslich sind.

25 Die Alkylketten können hierbei verzweigt sein. Ebenso geeignet sind Oligoamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylenteramin, Tetraethylenpentamin, deren höhere Homologen sowie Mischungen aus diesen. Weitere geeignete Amine in dieser Reihe sind die alkylierten, besonders methylierten Vertreter dieser Oligoamine, wie N,N-Dimethyldiethylenamin, N,N-Dimethylpropylamin und

30 längerkettige und/oder höher alkylierte Amine des gleichen Bauprinzips.

Erfindungsgemäss besonders geeignet sind Alkanolamine wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Diglykolamin, Triglykolamin und höhere Homologe, Methyl-diethanolamin, Ethyl-diethanolamin, Propyl-diethanolamin,

- Butyldiethanolamin und längerkettige Alkyldiethanolamine, wobei der Alkylrest zyklisch und/oder verzweigt sein kann. Weitere geeignete Alkanolamine sind Dialkylethanolamine wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Dipropylethanolamin, Dibutylethanolamin und längerkettige Dialkylethanolamine, wobei der Alkylrest auch verzweigt oder zyklisch sein kann. Weiter im Sinne der Erfindung können auch Aminopropanol, Aminobutanol, Aminopentanol und höhere Homologen, sowie die entsprechenden Mono- und Dimethylpropanolamine und längerkettige Mono- und Dialkylaminoalkohole verwendet werden. Nicht zuletzt sind spezielle Amine wie 2-Amino-2-Methylpropanol (AMP), 2-Aminopropandiol, 2-Amino-2-Ethylpropandiol, 2-Aminobutandiol und andere 2-Aminoalkanole, Aminoalkylaminalkohole, Tris(hydroxymethyl)aminomethan geeignet, sowie auch endverschlossene Vertreter wie Methylglykolamin, Methylidiglykolamin und höhere Homologe, Di(methylglykol)amin, Di(methylidiglykol)amin und deren höhere Homologe sowie die entsprechenden Triamine und Polyalkyenglykolamine (z. B. Jeffamine®). Besonders bevorzugt sind auch Destillationsrückstände aus der Morpholinsynthese (z. B. AMIX M, CAS-Nr. 68909-77-3). Üblicherweise und im Sinne der Erfindung werden Mischungen der oben genannten Amine eingesetzt um gewünschte pH-Werte einzustellen.
- Weitere geeignete Neutralisierungsmittel sind die Carbonate, Hydrogencarbonate, Oxide und Hydroxide der Alkali- und oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Calciumhydrogencarbonat und Calciumoxid.
- Die Neutralisierungsmittel werden in Mengen eingesetzt, die zum Einstellen eines pH-Wertes zwischen 7 und 11 benötigt werden. Die hierfür benötigten Mengen liegen vorzugsweise je nach Neutralisierungsmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zwischen 1 - 30 %, bevorzugt 5 - 15 %, in der wasserhaltigen Metallbearbeitungsflüssigkeit bei 0,01 - 6 %, bevorzugt 0,1 - 1,5 % (Gewichtsprozent).
- Das Verfahren zur Herstellung von Pyrrolidoncarbonsäuren der Formel (1) ist bekannt, und umfasst die Reaktion von Aminen der Formel R^1-NH_2 mit

Itaconsäure, und gegebenenfalls die nachfolgende Neutralisierung, wie oben beschrieben.

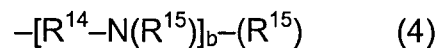
Die Wasserphase der erfindungsgemäßen inversen Emulsion kann in bevorzugter
 5 Ausführungsform verschiedene Feststoffe, sowie gelöste einfach und mehrfach
 geladene Ionen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt
 es sich dabei um zweifach oder mehr als zweifach geladene, positive Ionen. In
 bevorzugter Ausführungsform sind diese ausgewählt aus Erdalkalimetallionen,
 insbesondere Magnesium- und Calciumionen, sowie aus Ionen von Diaminen oder
 10 höheren Aminen.

Geeignete Di- oder höhere Amine entsprechen der Formel (2)



15

worin R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Reste der Formel (4) stehen,



20

worin R^{14} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen oder Mischungen daraus steht,

jedes R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder
 25 Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen wie beispielsweise 2 bis 20 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest $-(\text{R}^{10}-\text{O})_p-\text{R}^{11}$, oder einen Polyiminoalkylenrest $-\text{R}^{14}-\text{N}(\text{R}^{15})_q-(\text{R}^{15})$ stehen, wobei R^{14} und R^{15} die oben gegebenen Bedeutungen haben, und

q und p unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen, und

30 R^{10} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen und bevorzugt mit 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Mischungen daraus,

R^{11} für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen

oder eine Gruppe der Formel $-R^{10}-NR^{12}R^{13}$,

b für eine Zahl von 1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 wie beispielsweise drei, vier, fünf oder sechs steht.

5 Die Reste der Formel (4) enthalten vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Stickstoffatome.

Besonders bevorzugt sind Oligoamine wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, deren höhere Homologen sowie

10 Mischungen aus diesen. Weitere geeignete Amine in dieser Reihe sind die alkylierten, besonders methylierten Vertreter dieser Oligoamine, wie N,N-Dimethyldiethylenamin, N,N-Dimethylpropylamin und längerkettige und/oder höher alkylierte Amine des gleichen Bauprinzips.

15 Andere geeignete Amine sind beispielsweise 1,3-Propandiamin, 1,2-Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethyldiamin, Octamethyldiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin, 3-(Methylamino)propylamin, 20 3-(Cyclohexylamino)propylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, 3-(Diethylamino)propylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin, N,N-Diethyl-N',N'-dimethyl-1,3-propandiamin, Diethylentriamin, (3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin), Dipropylentriamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)methylamin, (N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin).

25

Geeignete Polyetheramine sind beispielsweise Polyetheramin D 230, Polyetheramin D 400, Polyetheramin D 2000, Polytetrahydrofuranamin 1700, Polyetheramin T 403, Polyetheramin T 5000.

30 Auch geeignet sind Bis-3-dimethylaminopropyl)amin, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, Triethylendiamin, Triethylendiamin, Triethylendiamin, N,N'-Dimethylpiperazin, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, Pentamethyldiethylentriamin,

N,N,N'-Trimethylaminoethylethanolamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin, 1,3,5-Tris(dimethylaminopropyl)-sym-hexahydrotriazin, 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undecen-7, N-(3-Aminopropyl)imidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Methylimidazol.

- 5 In einem weiteren Gegenstand der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Emulgatoren in einem geeigneten Lösungsmittel, welches eine oleophile Flüssigkeit ist, formuliert, um ihre Handhabbarkeit bei niedrigen Umgebungstemperaturen von unter 0 °C, z. B. bis - 40 °C zu verbessern.
- 10 Die oleophile Flüssigkeit ist vorzugsweise ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Dieselöl, Mineralöl, synthetischen Ölen, Estern, Ethern, Acetalen, z. B. Hostafluid[®] 4120 (Clariant), Dialkylcarbonaten, Kohlenwasserstoffen und Kombinationen davon. Bevorzugt werden umweltverträgliche Lösungsmittel verwendet. Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel, die in ökotoxikologischen
- 15 Tests für die Registrierung in umweltsensiblen Regionen besonders positive Ergebnisse erzielen.
Bevorzugte oleophile Flüssigkeiten sind Paraffine, n-Paraffine iso-Paraffine, wie z. B. Isopar[®] M , entaromatisierte Mineralölfractionen wie z. B. Exxsol[®] D 100 S, aliphatische Alkohole wie z. B. iso-Octanol, Tridecanol, aliphatische Ester, Ketone
- 20 wie z. B. Di-iso-Butylketon, Glykole und Polyglykole, wie z. B. auf Basis von Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol und α -Olefine. Bevorzugt ist die Formulierung der Emulgatoren im Basisöl der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, also der hydrophoben Flüssigkeit a).
- 25 In bevorzugter Ausführungsform werden im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Invertemulsionen dem Wasser Verbindungen zugesetzt, die einfach oder mehrfach geladene Ionen der oben beschriebenen Art enthalten. Die Menge solcher Verbindungen liegt, bezogen auf das Gewicht des Wassers, bei 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.
- 30 Die kontinuierliche Phase der erfindungsgemäßen inversen Emulsion ist eine hydrophobe Flüssigkeit. Geeignet ist jede hydrophobe Flüssigkeit, die beispielsweise für die Textilien-, Leder- und Metallbehandlung, Lebensmitteln,

Kosmetika, Pharmazeutika, Lacken, bei Agrochemikalien, der Polymerisation, beim Reinigen und Polieren und bei der Erz-, Erdgas- und Erdölgewinnung, eingesetzt werden kann.

- 5 Besonders bevorzugte inverse Emulsionen sind Invertemulsionsspülungen in der Erdölgewinnung.

Zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen und Aufbringung des abgelösten Bohrkleins werden flüssige Spülsysteme auf Wasser- und Ölbasis eingesetzt.

- 10 Bohrspülungen auf Ölbasis finden vor allem bei off-shore-Bohrungen als so genannte Invert-Emulsionsschlämme Verwendung, bei denen feinteilige Feststoffe (Bohrklein) in W/O Emulsionen fein dispergiert in der geschlossenen Ölphase vorliegen.

- 15 Um in dem beschriebenen Gesamtsystem die bevorzugten Gebrauchseigenschaften hervorzurufen sind eine Vielzahl unterschiedlicher Additive, wie z. B. Emulgatoren / Emulgatorsysteme, fluid-loss Additive, Viskositätsregler, Alkalireserve und Beschwerungsmittel notwendig. Insoweit wird beispielsweise auf die Veröffentlichung von P. A. Boyd et al., „New base oil used
20 in low toxicity oil muds“ Journal of Petroleum Technology, 1985, 137-142, verwiesen.

- Um derartige Invert-Bohrspülsysteme praktisch anzuwenden, müssen deren rheologischen Eigenschaften innerhalb eines Temperaturbereichs relativ konstant
25 bleiben, d. h. eine ungesteuerte Verdickung und damit Viskositätssteigerung der Bohrspüllösung muss verhindert werden. Steckt das Bohrgestänge während des Betriebes fest (sog. "stuck pipe", vergl. Manual of Drilling fluids Technology, NL, Baroid/NL Inc, 1985, Chapter "Stuck Pipe") so kann es nur durch zeit- und kostenintensive Maßnahmen wieder freigesetzt werden.

30

In der praktischen Anwendung werden daher den Bohrspülsystemen vor und während der Bohrung geeignete Verdüner zugesetzt, vorzugsweise anionische Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate und der

Alkylbenzolsulfonate. Solche Verbindungen können die Rheologie des Gesamtsystems zwar effektiv steuern, bei tiefen Temperaturen von 10 °C und kälter kommt es aber zu einem Viskositätsanstieg, der dann nur schwer oder gar nicht kontrolliert werden kann.

5

Geeignete Bohrlochbehandlungsmittel sollten aber auch bei erhöhten Temperaturen, wie Sie während einer Bohrung in große Tiefen auftreten können, keinen Einfluss auf die Rheologie des Gesamtsystems nehmen. Auch stellen die Umgebungsbedingungen bei Erdreichbohrungen wie z. B. hoher Druck und

10 pH-Wert Änderungen durch Sauer gases hohe Anforderungen an die Auswahl möglicher Komponenten und Additive.

15

Aufgrund der Knappheit fossiler Ressourcen werden immer mehr Bohrungen in ökologisch geschützten Gebieten niedergebracht. Es wird deshalb an geeignete Bohrlochbehandlungsmittel aus Gründen des Umweltschutzes bei on- und off-shore Bohrungen hohe Anforderungen in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit sowie die Toxizität dieser Substanzen gestellt.

20

Um wässrige Bohrspülsysteme in Emulsionsform einzusetzen ist die Mitverwendung von Emulgatoren zwingend notwendig. Zur chemischen Beschaffenheit insbesondere nicht-ionischer Emulgatoren existiert umfangreicher Stand der Technik, so beispielsweise SHINODA et al., Encyclopedia of Emulsion Technology, 1983, Vol 1, 337 bis 367; G.L. HOLLIS, Surfactants Europa, Third Edition, Royal Society of Chemistry, Kapitel 4, 139-317; M.J. SCHICK, Nonionic Surfactants, Marcel Dekker, INC, New York, 1967; H.W. STACHE, Anionic Surfactants, Marcel Dekker, INC, New York, Basel, Hong Kong; Dr. N SCHOENFELDT, Grenzflächenaktive Ethylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsanstalt mbH, Stuttgart, 1976.

25

30

In US-2 908 711 und US-3 035 907 werden öllösliche Umsetzungsprodukte aus Aminen bzw. Diaminen und Itaconsäure beschrieben, die als Anti-Rost Additive in Treibstoffen oder Mineralölen eingesetzt werden können.

In US-3 218 264 werden öllösliche Pyrrolidoncarbonsäure-Aminsalze und deren Verwendungen als Korrosionsinhibitoren in Schmierölen und- fetten offenbart. Die zur Salzbildung verwendeten Amine sind öllöslich.

- 5 In US-3 224 968 werden ebenfalls öllösliche Aminsalze von Pyrrolidoncarbonsäuren beschrieben, die Verwendung als Anti-Rost Additive in Schmierölen Verwendung finden. Wiederum werden zur Aminsalz-Bildung öllösliche Amine (bevorzugt C₁₂-C₂₀-Alkyl substituiert) eingesetzt. US-3 224 975 beschreibt die freien Pyrrolidoncarbonsäuren für die gleiche Verwendung.

10

GB-A-1 323 061 offenbart Pyrrolidonderivate und deren Verwendung in Funktionsflüssigkeiten wie beispielsweise Hydraulikflüssigkeiten. Die verwendeten Verbindungen weisen C₁-C₅-Alkylsubstituenten bzw. C₆-C₁₀-Arylsubstituenten am Pyrrolidon-Stickstoff auf. In Hydraulikflüssigkeiten zeigen die Verbindungen

15 antikorrosive Eigenschaften, auch in Kombination mit aliphatischen Aminen.

In keinem der angeführten Veröffentlichungen werden N-substituierte 5-Oxopyrrolidin-3-carbonsäuren der allgemeinen Formel (1) als Additive für Bohrspüllösungen beschrieben.

20

Für die Invertemulsionsspülungen mit durchgehender Kohlenwasserstoffphase werden beispielsweise Fraktionen des Rohöls wie Dieselöl, gereinigtes Dieselöl mit unter 0,5 Gew.-% Aromatengehalt (clean oil), Weißöle, oder Folgeprodukte wie Olefine, z. B. α -Olefine, Polyolefine oder Alkylbenzole als Bestandteil der

25 durchgehenden Phase eingesetzt. Es sind reine Kohlenwasserstoffe, welche unter den anaeroben Bedingungen im Bohrkleinschlamm auf dem Meeresboden nicht abgebaut werden. Für die durchgehende Phase von Invertemulsionsspülungen kommen auch Alkohole, Acetale, Ester, Ether und Triglyceride in Frage.

30

Die Invertemulsionsspülungen enthalten Reagenzien, welche die Ölbenetzung aller Feststoffe in der Spülung und des zugebohrten Bohrkleins sichern müssen. Das übertage abgetrennte Bohrklein ist ölbenetzt und muss oft gesondert entsorgt werden. Offshore kommt es zu erheblichen umweltschädigenden Effekten, wenn

das Bohrklein oder Spülvolumina in das Meer gelangen. Bohrkleinschlamm und die schwere Spülung sinken auf den Meeresboden und fließen mit den Gezeiten und Meeresströmungen teilweise bis an die Küsten, z. B. das Wattenmeer. Auf diesem Weg bzw. seinem Ausbreitungsgebiet tötet der Schlamm durch Hydrophobierung alles Leben auf dem Meeresgrund. Ursprünglich war Dieselöl die Basis für Invertemulsionsspülungen. In jüngerer Zeit verwendet man stärker gereinigte, weniger toxische Dieselöle mit weniger als 0,5 % Aromaten sowie Weißöle, Olefine, Polyolefine, verschiedene aromatenarme Mineralöle, n-Paraffine, iso-Paraffine und Alkylbenzole.

5

Geeignet als durchgehende Phase in den erfindungsgemäßen Invertemulsionen sind beispielsweise Acetale.

10

Als Acetale eignen sich Acetale auf Basis von einwertigen Aldehyden mit 1 bis 25, insbesondere 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 25, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Sie können verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt und aliphatisch oder aromatisch sein. Die Acetale können auch aus einem Gemisch bestehen, welches aus verschiedenen oder aus kettenreinen Alkoholen und/oder Aldehyden hergestellt worden ist.

15

Darüber hinaus können auch Acetale, hergestellt aus Dialdehyden, insbesondere mit 2 bis 10 C-Atomen, wie Glyoxal, Weinsäuredialdehyd, Succindialdehyd, Malein- und Fumarsäuredialdehyd, vorzugsweise aber Glyoxal, mit den genannten Alkoholen, eingesetzt werden.

20

Die Herstellung der Acetale ist in EP-A-0 512 501 beschrieben.

25

Als Alkohole eignen sich lineare Alkohole, verzweigte Alkohole, ungesättigte Alkohole und/oder verzweigte ungesättigte Alkohole. Bevorzugt werden Alkohole mit 8 bis 25, besonders bevorzugt 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt sind lineare Alkohole mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. Die Alkohole sind bevorzugt oleophil. Geeignete Alkohole sind insbesondere Decanol, Dodekanol, Tetradecanol, Cocosfettalkohol, Laurylalkohol und α -Methyldecanol. Die Alkohole sind als Handelsprodukte erhältlich.

30

Geeignet als durchgehende Phase in den erfindungsgemäßen Invertemulsionen sind auch oleophile Ester. Als oleophile Ester eignen sich Ester auf Basis von mono-, di- und/oder trifunktionellen Alkoholen und C₁-C₂₅-Carbonsäuren.

5

Bei den monofunktionellen Alkoholen handelt es sich vorzugsweise um Alkohole mit 8 bis 25 Kohlenstoffatomen, welche linear, verzweigt, ungesättigt und/oder aromatisch sein können.

10 Bei den difunktionellen Alkoholen handelt es sich um Alkohole mit bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls auch als Polyglykolether mit bis zu 6 Ethylen- und/oder Propylenalkylen vorliegen. Beispiele für difunktionelle Alkohole sind Ethylen-, Propylen- und Butylenglykol sowie Dialkanolamine wie Diethanolamin.

15

Bei den trifunktionellen Alkoholen handelt es sich um Alkohole mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Glycerin und Trialkanolamine beispielsweise Triethanolamin.

20 Bei den vorstehend genannten C₁-C₂₅-Carbonsäuren werden mono-, di-, und/oder trifunktionelle Carbonsäuren umfasst, welche linear, verzweigt, ungesättigt und aromatisch sind.

Beispiele für monofunktionelle Carbonsäuren natürlichen Ursprungs sind
25 Cocosfettsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure, Erucasäure, Tallölfettsäure und Talgfettsäure.

30 Beispiele für difunktionelle Carbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure.

Beispiel für eine trifunktionelle Carbonsäure ist Zitronensäure.

Geeignet als durchgehende Phase sind auch natürliche Öle, also Triglyceride von Fettsäuren. Geeignete Fettsäuren umfassen 12 bis 22 Kohlenstoffatome, beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure. Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind solche, die hauptsächlich, d. h. zu mindestens 50 Gew.-%, Glycerinester von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten.

Beispiele geeigneter Öle sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Castoröl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg und Fischöle. Weitere Beispiele schließen Öle von Weizen, Jute, Sesam, Scheabaumnuss, Arachisöl und Leinöl ein.

Geeignet als durchgehende Phase sind auch oleophile Ether. Geeignete Ether sind aliphatische, gesättigte, oder ein- und zweifach ungesättigte Ether. Die Alkohole, aus denen die Ether gebildet werden, haben zwischen 4 und 36, bevorzugt 6 - 24, speziell 8 - 18 Kohlenstoffatome. Es können Ether aus einem Alkohol und Mischether aus zwei Alkoholen verwendet werden.

Bei den aufgezählten oleophilen Estern und Ethern handelt es sich um Verbindungen, welche häufig als Handelsprodukte erhältlich sind. Die Herstellung aller Ester nicht natürlichen Ursprungs kann durch saure Katalyse aus den entsprechenden Alkoholen und Carbonsäuren erfolgen. Ether werden beispielsweise durch die saure Kondensation von Alkoholen erhalten.

Der Begriff oleophil steht hierin für Stoffe deren Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur unter 1 Gew.-% und insbesondere bei nicht mehr als 0,5 Gew.-% liegt.

Für die oleophile Phase einer Emulsion bzw. Invertemulsion zur Verwendung als

Bohrspülung werden an deren Viskosität und Stockpunkt ganz bestimmte Anforderungen gestellt. Die Eigenschaften müssen eine gute Verpumpung unter Praxisbedingungen ermöglichen, d. h. die plastische Viskosität der formulierten Spülung sollte bei Normalbedingungen (20 °C) maximal 50 - 100 cP, 5 vorzugsweise weniger als 80 cP betragen.

Die Viskosität der oleophilen Phase sollte daher 10 cP, maximal jedoch 25 cP bei 20 °C nicht übersteigen und der Stockpunkt sollte mindestens unter -10 °C liegen. Nur somit kann unter Offshore-Bedingungen, beispielsweise in der Nordsee nach 10 Stillständen, eine pumpfähige Spülung formuliert werden. Beim Bohren in tropischen Gebieten können die Viskositäten etwas höher, z. B. 15 - 30 cP, und der Stockpunkt bis +10 °C liegen.

Die genannten Bildner oleophiler Phasen sind auch geeignete Formulierungs- 15 oder Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Emulgatoren.

Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Invertemulsionen von 20 bis 90 Gew.-% der hydrophoben Flüssigkeit, die die durchgehende Phase bildet, 20 von 5 bis 70 Gew.-% Wasser, und von 0,5 bis 20 Gew.-% der Verbindung der Formel (1).

Werden die erfindungsgemäßen Invertemulsionen als Bohrspülung verwendet, so können diese weitere Additive enthalten. 25

Übliche Additive wasserbasierter O/W-Emulsionsspülungen sind Emulgatoren, Fluid-Loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen – z. B. Wasser-quellbare 30 Tone und/oder Salzsichten – und der Wasser-basierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z. B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw.

Gesteinsflächen, Desinfektionsmittel, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls solcher O/W-Emulsionen und dergleichen. Im Einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, beispielsweise George R. Gray, O.C.H. Darley, "Composition and Properties of Oil Well Drilling Fluids" 4. Auflage 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston, Kapitel 11, "Drilling Fluid Components".

Üblich ist die Verwendung von feindispersen Zusatzstoffen zur Erhöhung der Spüldichte. Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Üblich ist auch die Verwendung von Mitteln zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als Fluid-Loss-Additive wirken. In erster Linie ist hier Bentonit zu nennen, der in Wasser-basierten Spülungen in nicht modifizierter Form eingesetzt wird und damit ökologisch unbedenklich ist, in ölbasischen Emulsionsspülungen wird gewöhnlich auch organisch modifizierter Bentonit eingesetzt. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis Bedeutung zu. Auch die Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs ist möglich. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guar gum, Xanthangum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation.

Üblich ist auch die Verwendung von Verdünnern zur Viskositätsregulierung. Die Verdüner sind beispielsweise Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird auf die Mitverwendung toxischer Komponenten verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind.

Ein Beispiel für anorganische Verdüner sind Polyphosphatverbindungen.

Üblich ist auch die Verwendung von den unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierenden Zusatzstoffen. In Betracht kommen hier die
5 aus dem Stand der Technik zu wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zukommen kann. Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden
10 Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 - 40 und "World Oil", November 1983, 98 - 97.

Üblich ist auch die Verwendung von Alkalireserven. In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder
15 organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen.

Bei organischen Basen ist zu unterscheiden zwischen wasserlöslichen organischen Basen – beispielsweise Verbindungen vom Typ des
20 Diethanolamins – und praktisch wasserunlöslichen Basen ausgeprägt oleophilen Charakters. Oleophile Basen dieser Art, die sich insbesondere durch wenigstens einen längeren Kohlenwasserstoffrest mit beispielsweise 8 bis 36-C-Atomen auszeichnen, sind nicht in der wässrigen Phase sondern in der dispersen Ölphase gelöst. Hier kommt diesen basischen Komponenten mehrfache Bedeutung zu.
25 Einerseits können sie unmittelbar als Alkalireserve wirken. Zum anderen verleihen sie dem dispergierten Öltröpfchen einen gewissen positiven Ladungszustand und führen damit zu erhöhter Interaktion mit negativen Flächenladungen wie sie insbesondere bei hydrophilen und zum Ionenaustausch befähigten Tonen anzutreffen sind. Erfindungsgemäß kann damit Einfluss auf die hydrolytische
30 Spaltung und den oleophilen Verschluss wasserreaktiver Gesteinsschichten genommen werden.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich

grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Invertemulsion erfolgt durch Vereinigen
5 des Emulgators mit dem ölartigen Fluid und dem nicht-ölartigen Fluid in einem geeigneten Behälter. Das Fluid wird dann so kräftig gerührt oder scherzerkleinert, dass die zwei Flüssigkeiten gründlich gemischt werden. Danach bestimmt eine visuelle Betrachtung, ob eine Emulsion gebildet wurde. Eine Emulsion wird als stabil betrachtet, wenn sich die ölartigen und nichtölartigen Flüssigkeiten nach
10 dem Rühren im Wesentlichen nicht trennen. In diesem Fall bleibt die Emulsion mehr als 1 Minute nach Anhalten der Rühr- oder Scherbewegung, welche die Emulsion bildete, stabil. Ein Test dafür, ob sich eine Invert-Emulsion gebildet hat oder nicht, ist, eine kleine Menge der Emulsion zu entnehmen und sie in einen Gefäß mit der ölartigen Flüssigkeit zu geben. Liegt eine Invert-Emulsion vor, dann
15 dispergiert der Emulsionstropfen in dem ölartigen Fluid. Ein alternativer Test ist es, die elektrische Stabilität der erhaltenen Emulsion unter Verwendung einer herkömmlich erhältlichen Emulsionsstabilitätstestvorrichtung zu messen. Im Allgemeinen wird in solchen Tests die zwischen den Elektroden angewandte Spannung erhöht, bis sich die Emulsion aufspaltet und ein Stromstoß zwischen
20 den beiden Elektroden fließt. Die zum Aufspalten der Emulsion erforderliche Spannung wird als Maß der Stabilität der Emulsion betrachtet. Solche Tests der Emulsionsstabilität sind dem Fachmann bekannt und auf S. 166 des Buchs COMPOSITION AND PROPERTIES OF DRILLING AND COMPLETION FLUIDS, 5. Ausgabe, H. C. H. Darley und George R. Gray, Gulf Publishing Company, 1988,
25 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Invertemulsionen können abhängig von ihrer Verwendung zusätzliche Chemikalien enthalten. Zum Beispiel können Benetzungsmittel,
organophile Tonarten, Viskositätsregulatoren, Beschwerungsmittel,
30 Brückenbildungsmittel und Fluidverlustregulatoren den erfindungsgemäßen Invertemulsionen für zusätzliche funktionelle Eigenschaften zugesetzt werden.

Benetzungsmittel, die zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sein können,

- schließen kommerziell verfügbares Rohtallöl, oxidiertes Rohtallöl, oberflächenaktive Verbindungen, organische Phosphatester, modifizierte Imidazoline und Amidoamine, alkylaromatische Sulfate und Sulfonate und dergleichen sowie Kombinationen und Derivate davon ein. In den folgenden
- 5 Beispielen wird gezeigt, dass erfindungsgemäße Emulgatoren mit den oben genannten Benetzungsmitteln kompatibel sind und die erfindungsgemäßen Invertemulsionen nicht nachteilig beeinflusst werden. Sie können durch die erfindungsgemäßen Emulgatoren teilweise oder auch vollständig ersetzt werden.
- 10 Organophile Tonarten, vorzugsweise aminbehandelte Tonarten, können als Viskositätsregulatoren in den Fluidzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung nützlich sein. Andere Viskositätsregulatoren wie öllösliche Polymere, Polyamidharze, Polycarbonsäuren und Seifen können ebenso verwendet werden. Die Menge des in der Zusammensetzung verwendeten Viskositätsregulators kann
- 15 abhängig von der endgültigen Verwendung der Zusammensetzung variieren. Jedoch ist ein Bereich von etwa 0,1 bis 6 Gew.-% für die meisten Anwendungen ausreichend. Die genannten Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und können kommerziell bezogen werden.
- 20 Suspensionsmittel, die zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sind, schließen organophile Tonarten, aminbehandelte Tonarten, öllösliche Polymere, Polyamidharze, Polycarbonsäuren und Seifen ein. Die Menge des in der Zusammensetzung verwendeten Viskositätsregulators kann abhängig von der endgültigen Verwendung der Zusammensetzung variieren. Jedoch sind etwa
- 25 0,1 bis 6 Gew.-% für die meisten Anwendungen ausreichend. Auch diese Mittel sind kommerziell verfügbar.
- Beschwerungsmittel, die zur Verwendung in dieser Erfindung geeignet sind, schließen beispielsweise, Hämatit, Magnetit, Eisenoxide, Illmenit, Baryt, Siderit,
- 30 Coelestin, Dolomit und Calcit oder Kreide ein. Die Menge solcher zugesetzten Materialien hängt von der gewünschten Dichte der endgültigen Zusammensetzung ab. Typischerweise wird ein Beschwerungsmaterial zugesetzt, damit eine Bohrspüldichte von bis zu etwa 2,88 kg/l (24 Pfund pro Gallone) erhalten

wird. Das Beschwerungsmaterial wird vorzugsweise bis zu 2,52 kg/l (21 Pfund pro Gallone) und besonders bevorzugt bis zu 2,34 kg/l (19,5 Pfund pro Gallone) zugesetzt.

- 5 Flüssigkeitsverlustregulatoren, auch Fluid-Loss Additive genannt, wirken typischerweise durch Beschichten der Wände des Bohrlochs, wenn das Bohrloch gebohrt wird. Geeignete Fluidverlustregulatoren, die in dieser Erfindung verwendet werden können, schließen modifizierte Braunkohlearten, Asphaltverbindungen, Gilsonit, organophile Humate, die durch Umsetzen von Huminsäure mit Amiden
10 oder Polyalkylenpolyaminen hergestellt werden wie z. B. organophiler Leonardit, und andere nichttoxische Flüssigkeitsverlustzusätze ein. Typischerweise werden die Fluid Loss Additive in Mengen von weniger als 10 und vorzugsweise weniger als etwa 5 Gew.-% des Fluids zugesetzt.

- 15 Allgemeine für die Beispiele relevante Informationen

Diese Tests wurden gemäß den Verfahren in API Bulletin RP 13B-2, 1990 durchgeführt. Die folgenden Abkürzungen werden manchmal beim Beschreiben der Versuchsergebnisse verwendet.

20

„PV“ ist die in der Einheit Centipoise [cP] gemessene plastische Viskosität, die bei der Berechnung der Viskositätseigenschaften einer Bohrspülung verwendet wird.

- 25 „AV“ ist die in der Einheit Centipoise [cp] gemessene apparente – oder scheinbare Viskosität. Sie wird zur der Berechnung der rheologischen Eigenschaften einer Bohrspülung verwendet.

- 30 „YP“ ist die in Pfund pro 100 Quadratfuß [$\text{lb}/100 \text{ft}^2$, $1 \text{lb}/100 \text{ft}^2 = 0,049 \text{kgm}^{-2}$] gemessene Fließgrenze, die bei der Berechnung der rheologischen Eigenschaften einer Bohrspülung verwendet wird.

Die „Gelstärke“ ist ein in Pfund pro 100 Quadratfuß [$\text{lb}/100 \text{ft}^2$, $1 \text{lb}/100 \text{ft}^2 = 0,049 \text{kgm}^{-2}$] gemessenes Maß für die Suspensionseigenschaften oder die

thixotropischen Eigenschaften eines Bohrfluids.

- „HTHP“ ist der Ausdruck für den in Milliliter [ml/30 min.] gemäß API-Bulletin RP 13 B-2, 1990 gemessenen Hochtemperatur-Hochdruck-Flüssigkeitsverlust der Bohrspülung.

Der angelegte Differenzdruck wird üblicherweise in Pfund pro Quadratzoll [psi, 1 psi = $6,895 \cdot 10^{-2}$ bar] gemessen. Demnach sind 500 psi = 34,475 bar.

- 10 Ein amerikanisches Pfund (lb) entspricht 0,4536 kg.

Eine US-Gallone entspricht 3,785 L.

Beispiele

15

Für alle angegebenen Beispiele wurden folgenden Geräte verwendet:

Fann[®] Hamilton Beach Laboratory Mixer 3 Speed Model N 5009 und dazu gehörigem Rührbecher, eingestellt auf Stufe 2

Fann[®] Electrical Stability Tester Model 23D

- 20 Fann[®] Model 35SA Rheometer in der üblichen Konfiguration R1-B1-F1. Das heißt es wurden Rotor 1, Bob 1 und Feder 1 verwendet.

Baroid[®] Testing Equipment HTHP Flüssigkeitsverlust Testapparatur komplett mit Stickstoffversorgung und 500 ml Hochdruckmesszellen und -Alterungszellen

Baroid[®] Testing Equipment Roller Oven Model 77

25

Alle verwendeten Geräte und Prozeduren entsprechen der API Recommended Practice 13 B-2 (Ölbasische Spülungen). Dem Fachmann sind Fachbegriffe und Abkürzungen bekannt.

- 30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung illustrieren, Vorteile gegen über dem Stand der Technik sollen gezeigt werden. Das Augenmerk liegt hauptsächlich auf der Leistung als Emulgator. Keinesfalls sind die beispielhaften Laborspülungen als vollwertig aufgearbeitete Feldspülungen aufzufassen.

Für die Beispiele 1 bis 32 wurde folgender Testablauf gewählt:

Formulierung der Emulsionsspülung

- 5 Die folgenden Komponenten wurden in einem Rührbecher eines Hamilton Beach Mixers in unten angegebener Reihenfolge zusammen gegeben und gemischt:
1. Oleophile Phase
 2. Primärer Emulgator → Rührzeit 1 min.
 - 10 3. Kalk → Rührzeit 1 min.
 4. Fluid Loss Additiv → Rührzeit 1 min.
 5. Sekundärer Emulgator → Rührzeit 1 min.
 6. Gesättigte CaCl₂-Lösung → Rührzeit 10 min.
 7. Organophiler Bentonit → Rührzeit 15 min.
- 15 danach wurde die elektrische Stabilität bestimmt
8. Bariumsulfat → Rührzeit 10 min.
- danach wurde erneut die elektrische Stabilität bestimmt.

Anwendungstechnische Ausprüfung:

- 20 Alle Spülungen wurden in nachstehender Reihenfolge anwendungstechnisch ausgeprüft. Die Ergebnisse werden tabellarisch zusammengefasst.
1. Bestimmung der Emulsionsstabilität vor und nach der Zugabe von Bariumsulfat.
 - 25 2. Bestimmung der rheologischen Daten mit FANN 35 bei 65 °C (150 °F).
 3. Gelstärke nach 10 Sekunden und nach 10 Minuten bei 65 °C (150 °F).
 4. Dynamische Alterung der Spülung für 16 Stunden bei 65 °C (150 °F) im Rollerofen.
 5. Bestimmung der Emulsionsstabilität nach der Alterung.
 - 30 6. Messung der rheologischen Daten nach der Alterung mit FANN 35 bei 65 °C (150 °F).
 7. Bestimmung der Gelstärke mit FANN 35 nach 10 Sekunden und nach 10 Minuten bei 65 °C (150 °F).

8. Bestimmung des HTHP Fluid Loss bei 150 °C (ca. 300 °F), einem Differenzdruck von 500 psi in 30 Minuten.

Beispiel 1 (Vergleich)

- 5 Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 6 g kommerzielle Emulgatormischung aus oxidiertem Tallöl und Fettsäure-Amidoamin, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv – organophiler Leonardit, 3 g kommerzielles Carbonsäure verschlossenes Fettsäurepolyamid und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung und 2 g organophilem Bentonit angesetzt. Nach der
- 10 Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt. Das kommerzielle Carbonsäure verschlossene Fettsäurepolyamid ist das Reaktionsprodukt von Tallölfettsäure mit einer Polyaminmischung, die hauptsächlich Triamine und Tetraamine enthält, und die nachfolgend mit Zitronensäure vernetzt wurde.

15

In allen folgenden Tabellen wird die Emulsionsstabilität als Elektrische Stabilität in Volt angegeben. In allen folgenden Tabellen sind die Zahlenangaben zur Rheologie Ablesewerte des FANN 35-Viskosimeters, wobei dessen Konfiguration Bob 1, Rotor 1 und Feder 1 ist.

20

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat [V]	300
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat [V]	250
Elektrische Stabilität nach Alterung [V]	330

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße	Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm	161	150
300 rpm	118	108
200 rpm	102	91
100 rpm	81	71
6 rpm	48	36

3 rpm		47	32
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	47	32
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	53	34
Apparente Viskosität μ a	[cP]	81	75
Plastische Viskosität μ p	[cP]	43	42
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	75	66
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]		---	12,4

Beispiel 1 zeigt als Stand der Technik die Eigenschaften einer hochbeschwerten Invert-Emulsionsspülung unter Laborbedingungen. Für diese feststoffreiche Laborspülung ist eine recht hohe Rheologie normal und im Vergleich zu den weiteren Beispielen zu berücksichtigen. Das HTHP Fluid Loss ist mit 12,4 ml/30 min. auch für eine Laborspülung recht hoch. Werte kleiner 10 ml/30 min. sind erstrebenswert.

10 Beispiel 2

N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure als primärer Emulgator

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 6 g N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv– organophiler Leonardit, 3 g kommerzielle Carbonsäure verschlossenes Fettsäurepolyamid und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

20

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat [V]	530
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat [V]	850
Elektrische Stabilität nach Alterung [V]	920

Rheologie bei 65 °C (150°F)

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		129	143
300 rpm		89	102
200 rpm		72	85
100 rpm		54	65
6 rpm		24	29
3 rpm		22	26
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ² lb/100 ft ²]	22	27
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ² lb/100 ft ²]	24	29
Apparente Viskosität μ a	[cP]	65	72
Plastische Viskosität μ p	[cP]	40	41
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	49	61
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]		---	8,4

Es wird eine sehr hohe elektrische Stabilität gefunden, höher als in Beispiel 1.

Ebenso sind die rheologischen Eigenschaften besser als in Beispiel 1. Die

- 5 apparente Viskosität, die plastische Viskosität und die Gelstärken sind niedriger als in Beispiel 1. Ebenso ist der Flüssigkeitsverlust mit 8,4 ml deutlich geringer als in Beispiel 1. Das Filtrat ist frei von Wasser.

10 Beispiel 3

N-Octadecyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure als primärer Emulgator

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2),

6 g N-Octadecyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid

- 15 Loss Additiv– organophiler Leonardit, 3 g kommerzielle Carbonsäure

verschlossenes Fettsäurepolyamid und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g

organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität

wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	410
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	430
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	500

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		143	154
300 rpm		101	111
200 rpm		84	93
100 rpm		64	72
6 rpm		33	36
3 rpm		29	33
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ² lb/100 ft ²]	30	33
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	34	38
Apparente Viskosität μ a	[cP]	72	77
Plastische Viskosität μ p	[cP]	42	43
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	59	68
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F)	[ml/30 min.]	---	4,0

5

Beispiele 4 - 7

N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Teilsalze als primärer Emulgator

10 In Beispiel

4 durch A: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Polypropylengyldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von 230 g/mol (Jeffamin[®] D 230 von Huntsman) im molaren Verhältnis von 2:1

15

5 durch B: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Ethanolamin-Salz im molaren

Verhältnis von 1:1

6 durch C: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Polypropylenglykol-co-ethylenglykol-monoamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol (Jeffamin[®] M 1000 von Huntsman) im molaren Verhältnis von 1:1

5

7 durch D: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Morpholindestillationsrückstand-Salz (AMIX M von BASF) im molaren Verhältnis von 1:1

10

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 6 g N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Salz A, B, C, und D, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv– organophiler Leonardit, 3 g kommerzielle Carbonsäure verschlossenes Fettsäurepolyamid und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

15

20 Emulsionsstabilität

Beispiel		4	5	6	7
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	330	380	380	500
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	460	560	260	710
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	420	530	400	980

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel				Nach Alterung - Beispiel			
	4	5	6	7	4	5	6	7
600 rpm	120	127	149	115	127	135	152	123
300 rpm	80	87	100	78	87	94	106	84
200 rpm	65	72	82	63	71	79	88	69
100 rpm	48	54	61	47	53	60	67	52

6 rpm	23	25	29	22	26	28	33	25
3 rpm	21	23	27	20	24	26	29	23
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	21	23	27	20	24	26	29	23
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	24	26	32	23	27	28	32	25
Apparente Viskosität μ a [cP]	60	64	75	58	64	69	76	62
Plastische Viskosität μ p [cP]	40	40	49	37	40	41	46	39
Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	40	47	51	41	47	53	60	45
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	---	---	6,8	5,2	5,8	6,4

Beispiel 8

N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure als sekundärer Emulgator

5

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 6 g kommerzielle Emulgatormischung aus oxidiertem Tallöl und Fettsäure Amidoamin, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv– organophiler Leonardit, 3 g N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 10 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	530
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	850
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	920

15

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße	Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm	140	152
300 rpm	99	109

200 rpm		82	90
100 rpm		62	68
6 rpm		30	32
3 rpm		27	28
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	27	28
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	30	31
Apparente Viskosität μa	[cP]	70	76
Plastische Viskosität μp	[cP]	41	43
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	58	76
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]			
		---	8,8

Beispiel 9

N-Octadecyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure als sekundärer Emulgator

5

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 6 g kommerzielle Emulgatormischung aus oxidiertem Tallöl und Fettsäure Amidoamin, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv– organophiler Leonardit, 3 g N-Octadecyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure und 75 ml gesättigte

10 CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	410
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	530
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	500

15

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße	Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm	137	155

300 rpm		96	111
200 rpm		81	93
100 rpm		62	71
6 rpm		29	33
3 rpm		27	30
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	27	29
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	29	33
Apparente Viskosität μ a	[cP]	69	78
Plastische Viskosität μ p	[cP]	41	44
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	55	67
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]		---	10,0

Beispiele 10 - 13

N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Teilsalze als sekundäre Emulgatoren

5 In Beispiel

10 durch A: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Polypropylengykoldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 230 g/mol (Jeffamin[®] D 230 von Huntsman) im molaren Verhältnis von 2:1

10

11 durch B: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1

15

12 durch C: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Polypropylenglykol-co-ethylenglykol-monoamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von 1000 g/mol (Jeffamin[®] M 1000 von Huntsman) im molaren Verhältnis von 1:1

20

13 durch D: N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Morpholindestillationsrückstand-Salz (AMIX M von BASF) im molaren Verhältnis von 1:1

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 6 g kommerzielle Emulgatormischung aus oxidiertem Tallöl und Fettsäure Amidoamin, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv– organophiler Leonardit, 5 3 g N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Salz A, B, C, oder D und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

10 Emulsionsstabilität

Beispiel		10	11	12	13
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	440	450	420	430
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	750	740	710	750
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	800	840	750	770

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel				Nach Alterung - Beispiel			
	10	11	12	13	10	11	12	13
600 rpm	130	121	127	115	144	139	134	137
300 rpm	90	81	87	78	102	97	93	95
200 rpm	74	65	72	63	85	83	78	80
100 rpm	56	48	55	46	64	60	59	60
6 rpm	26	22	26	22	30	29	29	29
3 rpm	24	20	24	20	27	26	26	26
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	24	20	24	20	27	26	26	26
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	26	24	28	23	30	29	29	28
Apparente Viskosität μ_a [cP]	65	61	64	58	72	70	67	69
Plastische Viskosität μ_p [cP]	40	40	40	37	42	42	41	42
Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	50	41	47	41	60	55	52	53
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	---	---	9,2	9,0	9,2	8,4

Beispiel 14

N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Morpholindestillationsrückstand-Salz (AMIX M von BASF) im molaren Verhältnis von 1:1 als primärer und sekundärer Emulgator

5

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 9 g N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Morpholindestillationsrückstand (AMIX M von BASF) im molaren Verhältnis von 1:1, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit

10

angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	510
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	700
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	870

15 Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		114	129
300 rpm		75	91
200 rpm		62	74
100 rpm		45	55
6 rpm		21	27
3 rpm		19	25
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	19	25
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	21	27
Apparente Viskosität μ a	[cP]	57	65
Plastische Viskosität μ p	[cP]	39	38
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	36	53
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]		---	6,0

Beispiel 15

N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 als primärer und sekundärer Emulgator

- 5 Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 9 g N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Morpholindestillationsrückstand (AMIX M von BASF) im molaren Verhältnis von 1:1, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv– organophiler Leonardit und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität
- 10 wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

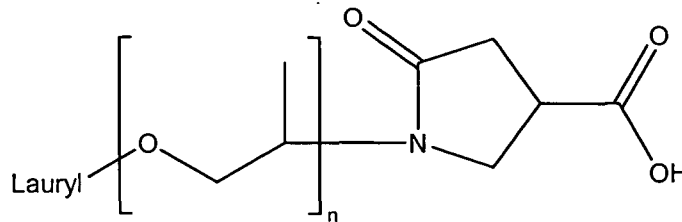
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	450
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	860
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	970

15 Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		126	132
300 rpm		86	94
200 rpm		70	79
100 rpm		53	60
6 rpm		24	28
3 rpm		21	25
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	21	25
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	24	27
Apparente Viskosität μ a	[cP]	63	66
Plastische Viskosität μ p	[cP]	40	38
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	46	56
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]		---	6,0

Beispiel 16

Lauryl-polypropylenoxid-N-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure mit 2 bis 3 Propylenoxid-Einheiten (n = 2 bis 3) als primärer und sekundärer Emulgator.



10 Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Diesel (Diesel # 2), 5 g Lauryl-polypropylenoxid-N-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv und 75 ml gesättigte CaCl_2 -Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	440
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	680
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	780

15 Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		117	119
300 rpm		79	84
200 rpm		64	66
100 rpm		46	48
6 rpm		19	20
3 rpm		17	18
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	17	18
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	19	19
Apparente Viskosität μ a	[cP]	59	60

Plastische Viskosität μp	[cP]	38	35
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	41	49
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]		---	5,8

In Beispiel 16 wurden abweichend zu den vorherigen Beispielen nur 5 g Emulgator eingesetzt. Trotzdem wurden hervorragende rheologische Werte gefunden. Das HTHP Fluid Loss war mit 5,8 ml auch sehr gut. Der erfindungsgemäße Emulgator kann also sparsamer eingesetzt werden als der Stand der Technik – hier nur 55,6 %. Dennoch wurden bessere anwendungstechnische Ergebnisse erzielt.

Beispiele 17 - 20

10 Austausch der oleophilen Phase Diesel #2 durch n-Paraffin und α -Olefin als Basisöl bei gleichzeitigem Einsatz eines einzigen erfindungsgemäßen Emulgators.

In Beispiel

15 17 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 (AMIX M von BASF) eingesetzt

18 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 (AMIX M von BASF) eingesetzt

19 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt

25

20 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure/Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt.

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml des jeweiligen Basisöls, 9 g des erfindungsgemäßen Emulgators, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss

30

Additiv – organophiler Leonardit und 75 ml gesättigte CaCl_2 -Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

5

Emulsionsstabilität

Beispiel		17	18	19	20
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	270	350	270	1040
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	470	750	550	720
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	610	920	580	600

Rheologie bei 65 °C (150 °F)

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel				Nach Alterung - Beispiel			
	17	18	19	20	17	18	19	20
600 rpm	75	54	86	65	71	57	92	64
300 rpm	41	32	48	39	39	35	51	38
200 rpm	29	25	35	30	28	27	37	29
100 rpm	17	17	21	20	17	19	23	20
6 rpm	4	5	6	7	5	7	7	8
3 rpm	3	4	5	6	4	5	6	6
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	4	5	7	7	5	6	7	7
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	7	7	9	13	8	8	10	8
Apparente Viskosität μ_a [cP]	38	27	43	33	36	29	46	32
Plastische Viskosität μ_p [cP]	34	22	38	26	32	22	41	26
Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	7	10	10	13	7	13	10	12
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	---	---	3,6	5,2	4,4	6,4

10 Es wurde kein Absetzen des Schwerspates beobachtet.

Alle Beispiele auf Basis erfindungsgemäßer Emulgatoren zeigten ausgezeichnete Ergebnisse in auf Diesel basierenden Spülungen. Die erfindungsgemäßen

- Emulgatoren waren kompatibel mit existierenden Spülungskomponenten. Es konnten sowohl primäre, sekundäre wie auch beide Emulgatorsysteme ausgetauscht werden. Somit wurde unter Verwendung erfindungsgemäßer Emulgatoren ein einfaches Spülungssystem erhalten. Die Rheologie und das Fluid
- 5 Loss waren zum Teil erheblich verbessert gegenüber dem Stand der Technik. In Beispiel 16 konnte gezeigt werden, dass auch ein reduzierter Anteil erfindungsgemäßen Emulgators hervorragende anwendungstechnische Ergebnisse liefert.
- 10 Üblicherweise erfordert der Wechsel des Basisöls eine Anpassung oder vollständige Umstellung des Spülungssystems. In den Beispielen 17 bis 20 wurde aus einer auf Dieselöl optimierte Standardspülung das Basisöl Diesel durch umweltfreundlicheres n-Paraffin bzw. α -Olefin ersetzt. Beachtlicherweise ist die Spülung immer noch außerordentlich stabil. Die Rheologie ist teilweise deutlich
- 15 niedriger. Sie ist an der Grenze der Tragfähigkeit, jedoch wurde Baritausfällung in stärkerem Umfang nicht beobachtet.
- Beispiele 21 bis 32 Austausch des Basisöls Diesel durch n-Paraffin und α -Olefin bei gleichzeitigem Einsatz eines einzigen erfindungsgemäßen Emulgators.
- 20 In Beispiel
- 21 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von 1:1
- 25 (AMIX M von BASF) eingesetzt,
- 22 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von 1:1
- (AMIX M von BASF) eingesetzt,
- 30
- 23 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt,

- 24 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt,
- 25 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-
5 Polypropylengykoldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von 230 g/mol (Jeffamine[®] D 230 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt,
- 26 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-
10 Polypropylengykoldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 230 g/mol (Jeffamine[®] D 230 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt,
- 27 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure eingesetzt,
15
- 28 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure eingesetzt,
- 29 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-
Polypropylengykoldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von
20 ca. 430 g/mol (Jeffamine[®] D 400 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt,
- 30 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-
Polypropylengykoldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von
25 430 g/mol (Jeffamine[®] D 400 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt,
- 31 wurden n-Paraffin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-
Polyalkylenengykoldiamin-Salz, vorwiegend auf einem PEG Rückgrad
30 basierend, mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 600 g/mol (Jeffamine[®] ED 600 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt,

32 wurden α -Olefin und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-
Polypropylengykoldiamin-Salz, vorwiegend auf einem PEG Rückgrat
basierend, mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 600 g/mol
(Jeffamine[®] ED 600 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1
5 eingesetzt.

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml des jeweiligen Basisöls, 9 g
des erfindungsgemäßen Emulgators, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss
Additiv (organophiler Leonardit) und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g
10 organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität
wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut
bestimmt.

Emulsionsstabilität

Beispiel		21	22	23	24
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	350	400	420	410
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	260	590	520	780
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	760	800	580	500

15

Rheologie bei 65 °C

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel				Nach Alterung - Beispiel			
	21	22	23	24	21	22	23	24
600 rpm	80	67	80	74	65	72	88	65
300 rpm	45	40	45	44	37	45	49	73
200 rpm	33	32	32	34	29	36	35	45
100 rpm	20	22	20	23	19	25	21	34
6 rpm	6	8	5	9	6	10	6	23
3 rpm	4	7	4	8	5	9	5	9
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	4	7	5	8	5	10	7	8
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	6	10	10	11	6	11	11	10
Apparente Viskosität μ a [cP]	40	34	40	37	33	36	44	13
Plastische Viskosität μ p [cP]	35	27	35	30	28	27	39	37

Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	10	13	10	14	9	18	10	28
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	---	---	6,4	6,4	3,2	6,0

Teilweise ist die Rheologie recht gering, jedoch wurde kein Absetzen des Schwerspates beobachtet.

5 Emulsionsstabilität

Beispiel		25	26	27	28
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat [V]		430	400	260	510
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat [V]		660	530	270	750
Elektrische Stabilität nach Alterung [V]		570	550	420	560

Rheologie bei 65 °C

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel				Nach Alterung - Beispiel			
	25	26	27	28	25	26	27	28
600 rpm	56	69	65	57	49	72	53	66
300 rpm	29	45	34	33	26	48	27	36
200 rpm	21	35	24	25	19	38	19	26
100 rpm	13	25	15	17	12	27	12	16
6 rpm	3	9	4	5	3	11	3	4
3 rpm	2	7	3	4	3	10	2	3
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	3	8	4	5	4	10	3	3
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	4	10	5	7	5	11	5	8
Apparente Viskosität μ a [cP]	28	35	33	29	25	36	27	33
Plastische Viskosität μ p [cP]	27	24	31	24	23	24	26	30
Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	2	21	3	9	3	24	1	6
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	---	---	10,2	6,4	10,1	5,2

Es wurde kein Absetzen des Schwerspates beobachtet.

Beispiele 33 bis 37: Austausch des Basisöls #2 Diesel durch Iso-Butylaldehyd-2-ethylhexanacetal (Hostafluid® 4120) bei gleichzeitigem Einsatz eines einzigen erfindungsgemäßen Emulgators.

5 In Beispiel

- 33 wurden iso-Butylaldehyd-2-ethylhexanacetal (Hostafluid® 4120) und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 (AMIX M von BASF) eingesetzt,
- 10
- 34 wurden Iso-Butylaldehyd-2-ethylhexanacetal (Hostafluid® 4120) und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Ethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 eingesetzt,
- 15
- 35 wurden Iso-Butylaldehyd-2-ethylhexanacetal (Hostafluid® 4120) und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Polypropylengyldiamin-Salz mit einem mittleren Molekulargewicht von 230 g/mol (Jeffamine® D 230 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt,
- 20
- 36 wurden Iso-Butylaldehyd-2-ethylhexanacetal (Hostafluid® 4120) und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure eingesetzt,
- 37 wurden Iso-Butylaldehyd-2-ethylhexanacetal (Hostafluid® 4120) und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Polypropylengyldiamin-Salz mit
- 25 einem mittleren Molekulargewicht von 600 g/mol (Jeffamine® ED 600 von Huntsman) im molaren Verhältnis von ca. 2:1 eingesetzt.

Nach oben beschriebener Prozedur wurden 170 ml Hostafluid® 4120, 9 g des erfindungsgemäßen Emulgators, 3 g Kalk, 6 g kommerzielles Fluid Loss Additiv

30 (organophiler Leonardit) und 75 ml gesättigte CaCl₂-Lösung, 2 g organophiler Bentonit angesetzt. Nach der Bestimmung der Emulsionsstabilität wurden 470 g Bariumsulfat eingearbeitet und die elektrische Stabilität erneut bestimmt.

Emulsionsstabilität

Beispiel	29	30	31	32
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat [V]	550	410	730	560
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat [V]	420	750	850	450
Elektrische Stabilität nach Alterung [V]	880	820	300	850

Rheologie bei 65 °C

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel				Nach Alterung - Beispiel			
	29	30	31	32	29	30	31	32
600 rpm	170	144	186	219	196	177	155	260
300 rpm	94	80	102	126	111	99	85	152
200 rpm	68	56	73	91	80	71	61	111
100 rpm	39	32	42	54	47	41	35	66
6 rpm	7	6	7	10	10	9	6	14
3 rpm	5	5	5	8	8	7	4	11
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	6	7	5	9	9	8	4	12
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	9	9	8	20	12	10	7	23
Apparente Viskosität μ a [cP]	85	72	93	110	98	89	78	130
Plastische Viskosität μ p [cP]	76	64	84	93	85	78	70	108
Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	18	16	18	33	26	21	15	44
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	---	---	3,2	4,0	4,8	1,6

5 Emulsionsstabilität

Beispiel	33
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat [V]	440
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat [V]	340
Elektrische Stabilität nach Alterung [V]	350

Rheologie bei 65 °C

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		140	109
300 rpm		76	59
200 rpm		53	41
100 rpm		30	23
6 rpm		4	3
3 rpm		3	2
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	4	2
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	6	5
Apparente Viskosität μ_a	[cP]	70	55
Plastische Viskosität μ_p	[cP]	64	50
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	12	9
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 300 °F	[ml/30 min.]	---	9,2

Beispiel 38 (Vergleich): Stand der Technik mit kommerziellen Emulgatoren

- 5 200 ml Diesel #2 wurden mit 4 g organophilem Ton und 3 g Kalk im Hamilton-Beach-Mixer für 15 Minuten im Rührbecher homogenisiert. Danach wurde 6 g kommerzieller Emulgator auf Basis eines Tallöl Reaktionsprodukts und 3 g oxidierte Tallölfettsäure zugegeben und 5 Minuten im Hamilton-Beach-Mischer eingearbeitet. 54 ml gesättigte CaCl₂-Lösung wurde unter starker Scherung im
- 10 Hamilton-Beach-Mischer langsam zugegossen und 10 min. gemischt. Danach wurden 5 g Gilsonite für 10 Minuten eingemischt. Es wurde die elektrische Stabilität der Spülung vor der Zugabe von Bariumsulfat bestimmt. Darauf hin wurden 324 g Baryt und 15 g künstlicher Bohrfeinstaub für 10 Minuten im Hamilton-Beach-Mischer eingemischt. Erneut wird die elektrische Stabilität
- 15 geprüft, dann die rheologischen Werte vor der Alterung. Es wurde 16 Stunden im Rollerofen 65 °C dynamisch gealtert bei.

Emulsionsstabilität

Vergleichsbeispiel		34
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	320
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	140
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	170

Rheologie bei 65 °C

Messgröße		Vor Alterung	Nach Alterung
600 rpm		91	80
300 rpm		66	57
200 rpm		56	47
100 rpm		44	36
6 rpm		26	20
3 rpm		24	19
10 Sekunden Gelstärke	[lb/100 ft ²]	24	21
10 Minuten Gelstärke	[lb/100 ft ²]	30	25
Apparente Viskosität μ a	[cP]	46	40
Plastische Viskosität μ p	[cP]	25	23
Fließgrenze Y.P.	[lb/100 ft ²]	41	34
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 150 °C	[ml/30 min.]	---	10,0

5

Beispiele 39 und 40

Für die folgenden beiden Beispiele wurden 200 ml Diesel #2 mit 4 g organophilem Ton und 3 g Kalk im Hamilton-Beach-Mixer für 15 Minuten im Rührbecher homogenisiert. Danach wurden 6 g kommerzieller Emulgator auf Basis eines Tallöl

10 Reaktionsprodukts und 6g einer erfindungsgemäßen Emulgatorformulierung zugegeben und 5 Minuten im Hamilton-Beach-Mischer eingearbeitet. 54 ml gesättigte CaCl₂-Lösung wurde unter starker Scherung im Hamilton-Beach-Mischer langsam zugewogen und 10 min. gemischt. Danach wurden 5 g Gilsonite

15 Zugabe von Bariumsulfat bestimmt. Darauf hin wurden 324 g Baryt und 15 g

künstlicher Bohrfeinstaub für 10 Minuten im Hamilton-Beach-Mischer eingemischt. Erneut wird die elektrische Stabilität geprüft, dann die rheologischen Werte vor der Alterung. Es wurde jeweils 16 Stunden bei 65 °C dynamisch gealtert.

5

Für Beispiel 39 wurde eine erfindungsgemäße Emulgatorformulierung von 50 % N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 (AMIX M von BASF) in iso-Octanol eingesetzt.

- 10 Für Beispiel 40 wurde eine erfindungsgemäße Emulgatorformulierung von 50 % N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-Monoethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von 1:1 in iso-Octanol eingesetzt.

Emulsionsstabilität

Beispiel		39	40
Elektrische Stabilität vor Bariumsulfat	[V]	470	390
Elektrische Stabilität nach Bariumsulfat	[V]	250	110
Elektrische Stabilität nach Alterung	[V]	280	300

15

Rheologie bei 65 °C

Messgröße	Vor Alterung - Beispiel		Nach Alterung - Beispiel	
	39	40	39	40
600 rpm	77	73	70	69
300 rpm	53	49	47	46
200 rpm	43	40	38	38
100 rpm	33	31	29	28
6 rpm	17	16	14	14
3 rpm	15	14	13	13
10 Sekunden Gelstärke [lb/100 ft ²]	16	15	14	14
10 Minuten Gelstärke [lb/100 ft ²]	21	20	18	17
Apparente Viskosität μ a [cP]	39	37	35	35
Plastische Viskosität μ p [cP]	24	24	23	23

Fließgrenze Y.P. [lb/100 ft ²]	29	25	24	23
HTHP Fluid Loss @ 500 psi, 149 °C (300 °F) [ml/30 min.]	---	---	3,4	3,8

Auch in den Beispielen 39 und 40 zeigen sich gegenüber dem Vergleichsbeispiel 38 eine verbesserte elektrische Stabilität und HTHP Fluid Loss bei vergleichbarer Rheologie.

5

Beispiel 41

Für zwei Verbindungen wurden ökotoxikologische Daten erhoben. Obwohl die akute Toxizität vergleichbar mit anderen Emulgatoren war, zeigten die

10 Beispielverbindungen eine geringe Neigung zur Bioakkumulierung. Der Grenzwert für die Registrierung in Norwegen unter HOCNF für die Verteilung zwischen Wasser und Oktanol, $\log p_{o/w}$, liegt bei 3. Wir erreichten 1,6 für N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure- Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von ca. 1:1 (z. B. AMIX M von BASF) bzw. 1,1 für N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-

15 carbonsäure Monoethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von ca. 1:1. Der Bioabbau nach OECD 306 Test lag nach 28 Tagen für unsere beiden Beispielverbindungen N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure- Morpholindestillationsrückstand-Salz im molaren Verhältnis von ca. 1:1 (z. B. AMIX M von BASF) bei 70 % und N-Oleyl-(pyrrolidin-2-on)-4-carbonsäure-

20 Monoethanolamin-Salz im molaren Verhältnis von ca. 1:1 bei 69 %, während das von Clariant hergestellte Tallölfettsäureamidoamin/-imidazolin-Gemisch Dodicor[®] 4605 eine Bioabbaubarkeit unter OECD 306 Bedingungen von nur 14,8 % in 28 Tagen zeigte.

Beispiel 41: Ökotoxikologische Daten

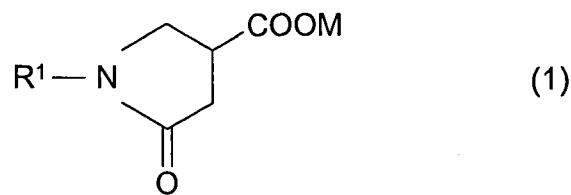
	OleylPyCOO-AmixM		OleylPyCOO-MEA	
	Protocol ISO 10253:2006		Protocol ISO 10253:2006	
Skeltonema Costatum	Zeit EC50 72h EC90 NOEC @ 72h	(hrs) (mg/l) (mg/l) (mg/l) 72 1,6 3,0 0,56	Zeit EC50 72h EC90 NOEC @ 72h	(hrs) (mg/l) (mg/l) (mg/l) 72 0,44 0,58 0,32
	Protocol ISO 14669:1999		Protocol ISO 14669:1999	
Artica Tonsa	Zeit LC50 48h LC90/100 48h NOEC	(hrs) (mg/l) (mg/l) (mg/l) 48 1,6 3,0 / 9,1 < 1,0	Zeit LC50 48h LC90/100 48h NOEC	(hrs) (mg/l) (mg/l) (mg/l) 48 2,8 4,2 / 9,0 0,30
	Protocol OSPAR 2005, Part A		Protocol OSPAR 2005, Part A	
Corophium Volulator	Zeit LC5@10 Tage NOEC@10 Tage	(hrs) (mg/kg) (mg/kg) 10 693 524	Zeit LC5@10 Tage NOEC@10 Tage	(hrs) (mg/kg) (mg/kg) 10 433 160
Bioakkumulation	Protocol CLA slow stirring		Protocol CLA slow stirring	
	log Pow	1,6	log Pow	1,1
Bioabbaubarkeit	Protocol OECD 306		Protocol OECD 306	
	Zeit Abbau	(Tage) (%) 28 70	Zeit Abbau	(Tage) (%) 28 69

OleylPyCOO-AMIX M = erfindungsgemäße Verbindung mit R¹=Oleyl, als Salz mit AMIX M

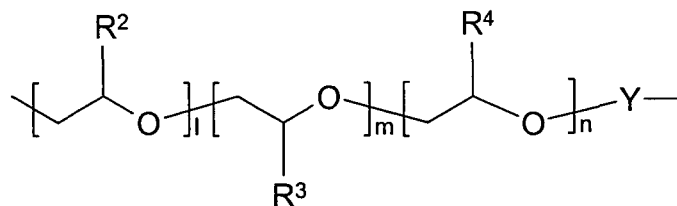
OleylPyCOO-MEA = erfindungsgemäße Verbindung mit R¹=Oleyl, als Salz mit Monoethanolamin

Patentansprüche

1. Inverse Emulsionen, enthaltend
- a) eine hydrophobe Flüssigkeit als kontinuierliche Phase
- 5 b) Wasser als disperse Phase, und
- c) eine Verbindung der Formel (1)



- 10 worin
- R¹ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 C-Atomen oder eine Gruppe R⁵-O-X-
- M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe
- R⁵ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen
- 15 X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel



- worin
- 20 l eine Zahl 1 bis 50,
- m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,
- R², R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH₃ oder CH₂CH₃
- Y C₂-C₆-Alkylen,
- bedeuten.

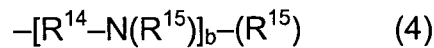
25

2. Inverse Emulsionen nach Anspruch 1, worin die Wasserphase zweifach oder mehr als zweifach geladene, positive Ionen enthält.

3. Inverse Emulsionen nach Anspruch 2, worin die zweifach oder mehr als zweifach geladene, positive Ionen ausgewählt sind aus Magnesium- und Calciumionen, sowie aus Ionen von Diaminen oder höheren Aminen, welche der Formel (2) entsprechen



worin R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Reste der Formel (4) stehen,



worin

R^{14} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen oder Mischungen daraus steht,

jedes R^{15} unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest $-(\text{R}^{10}\text{-O})_p\text{-R}^{11}$, oder einen Polyiminoalkylenrest $-\text{[R}^{14}\text{-N(R}^{15})\text{]}_q\text{-(R}^{15})$ stehen, wobei R^{14} und R^{15} die oben gegebenen Bedeutungen haben, und

q und p unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen,

R^{10} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen oder Mischungen daraus,

R^{11} für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel $-\text{R}^{10}\text{-NR}^{12}\text{R}^{13}$,

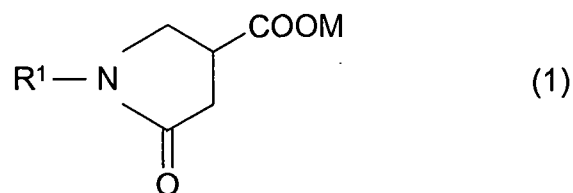
b für eine Zahl von 1 bis 20 steht.

4. Inverse Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin R^1 ein linearer oder verzweigter, aliphatischer $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest mit einer oder mehreren Doppelbindungen ist.

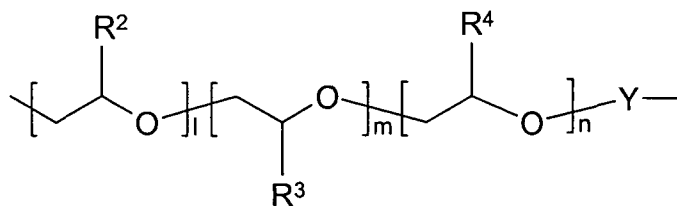
5. Inverse Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die durchgehende Phase mindestens einen Bestandteil ausgewählt aus Dieselöl, gereinigtem Dieselöl mit unter 0,5 Gew.-% Aromatengehalt (clean oil),

Weißölen, α -Olefinen, Polyolefinen, n-Paraffinen, iso-Paraffinen, Alkylbenzolen, Alkoholen, Acetalen, Estern, Ethern und Triglyceriden umfasst.

6. Inverse Emulsionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,
 5 welche 20 bis 90 Gew.-% der hydrophoben Flüssigkeit a), 5 bis 70 Gew.-%
 Wasser und 0,5 bis 20 Gew.-% der Verbindung der Formel (1) enthält, bezogen
 auf das Gewicht der inversen Emulsion.
7. Verfahren zur Herstellung einer inversen Emulsion, umfassend die
 10 Mischung einer hydrophoben Flüssigkeit, Wasser und einer Verbindung der
 Formel (1)



- 15 worin
 R^1 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 C-Atomen oder eine
 Gruppe R^5-O-X
 M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe
 R^5 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen
 20 X C_2 - C_6 -Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel



- worin
 25 l eine Zahl 1 bis 50,
 m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,
 R^2, R^3, R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, CH_3 oder CH_2CH_3

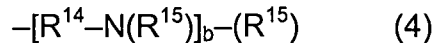
Y C₂-C₆-Alkylen,
bedeuten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Wasserphase Verbindungen
5 zugesetzt werden, die zweifach oder mehr als zweifach positiv geladene Ionen
enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die zweifach oder mehr als zweifach
geladene, positive Ionen ausgewählt sind aus Magnesium- und Calciumionen,
10 sowie aus Ionen von Diaminen oder höheren Aminen, welche der Formel (2)
entsprechen



15 worin R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Reste der Formel (4) stehen,



worin

20 R¹⁴ für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen oder Mischungen daraus
steht,

jedes R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkyl- oder
Hydroxyalkylrest mit bis zu 24 C-Atomen, einen Polyoxyalkylenrest
-(R¹⁰-O)_p-R¹¹, oder einen Polyiminoalkylenrest -[R¹⁴-N(R¹⁵)]_q-(R¹⁵)

25 stehen, wobei R¹⁴ und R¹⁵ die oben gegebenen Bedeutungen haben,
und

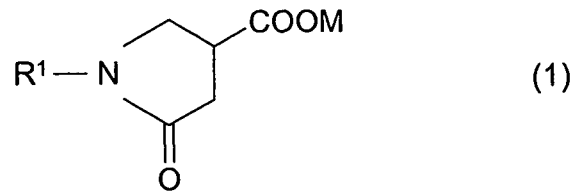
q und p unabhängig voneinander für 1 bis 50 stehen,

R¹⁰ für eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 C-Atomen oder Mischungen daraus,

30 R¹¹ für Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen
oder eine Gruppe der Formel -R¹⁰-NR¹²R¹³,

b für eine Zahl von 1 bis 20 steht.

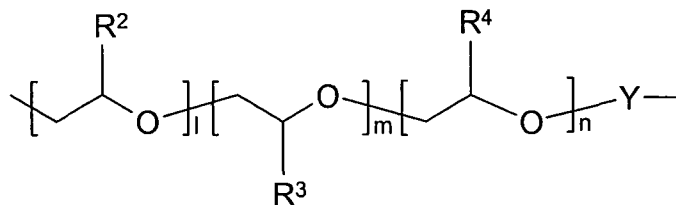
10. Verwendung einer Verbindung der Formel (1)



worin

- 5 R¹ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 C-Atomen oder eine Gruppe R⁵-O-X
- M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall oder eine Ammoniumgruppe
- R⁵ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen
- X C₂-C₆-Alkylen, oder eine Poly(oxyalkylen)gruppe der Formel

10



worin

- l eine Zahl 1 bis 50,
- 15 m, n unabhängig von l und voneinander eine Zahl von 0 bis 50,
- R², R³, R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, CH₃ oder CH₂CH₃
- Y C₂-C₆-Alkylen,
- bedeuten.

20 11. Verwendung nach Anspruch 10, worin die inverse Emulsion eine Invertemulsionsbohrspülung ist.

12. Zusammensetzung, enthaltend 10 - 90 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Formel (1) und eine oleophile Flüssigkeit, ausgewählt aus

25 Dieselöl, gereinigtem Dieselöl mit unter 0,5 Gew.-% Aromatengehalt (clean oil), Weißölen, α -Olefinen, Polyolefinen, n-Paraffinen, iso-Paraffinen, Alkylbenzolen, Alkoholen, Acetalen, Estern, Ethern und Triglyceriden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/003062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01F17/32 C09K8/36 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01F C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 224 975 A (HINKAMP JAMES B) 21 December 1965 (1965-12-21) column 2, line 15 - line 36; claims -----	10
A	WO 00/31154 A1 (SOFITECH NV [BE]; SCHLUMBERGER CA LTD [CA]; SCHLUMBERGER CIE DOWELL [F] 2 June 2000 (2000-06-02) claims -----	1-9
A	US 3 728 277 A (FOLEY J) 17 April 1973 (1973-04-17) claims -----	1-9
A	WO 2005/111115 A1 (ICI AMERICA INC [US]; GORMLEY JOHN L [US]; PREMACHANDRAN RAMANNAIR SAR) 24 November 2005 (2005-11-24) paragraph [0032]; claims; examples -----	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"G" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">10 September 2010</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">17/09/2010</p>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Grittern, Albert</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/003062

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)
US 3224975	A	21-12-1965	NONE
WO 0031154	A1	02-06-2000	AT 310025 T 15-12-2005
			AU 1245999 A 13-06-2000
			CA 2352104 A1 02-06-2000
			DE 69832422 D1 22-12-2005
			DE 69832422 T2 10-08-2006
			EP 1133526 A1 19-09-2001
			NO 20012539 A 20-07-2001
			US 6822039 B1 23-11-2004
US 3728277	A	17-04-1973	NONE
WO 2005111115	A1	24-11-2005	CA 2572138 A1 24-11-2005
			CN 1980985 A 13-06-2007
			EP 1765912 A1 28-03-2007
			JP 2007535605 T 06-12-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003062

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01F17/32 C09K8/36 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01F C09K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 224 975 A (HINKAMP JAMES B) 21. Dezember 1965 (1965-12-21) Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 36; Ansprüche	10
A	WO 00/31154 A1 (SOFITECH NV [BE]; SCHLUMBERGER CA LTD [CA]; SCHLUMBERGER CIE DOWELL [F] 2. Juni 2000 (2000-06-02) Ansprüche	1-9
A	US 3 728 277 A (FOLEY J) 17. April 1973 (1973-04-17) Ansprüche	1-9
A	WO 2005/11115 A1 (ICI AMERICA INC [US]; GORMLEY JOHN L [US]; PREMACHANDRAN RAMANNAIR SAR) 24. November 2005 (2005-11-24) Absatz [0032]; Ansprüche; Beispiele	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. September 2010		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 17/09/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, Albert

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/003062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3224975	A	21-12-1965	KEINE

WO 0031154	A1	02-06-2000	AT 310025 T 15-12-2005
			AU 1245999 A 13-06-2000
			CA 2352104 A1 02-06-2000
			DE 69832422 D1 22-12-2005
			DE 69832422 T2 10-08-2006
			EP 1133526 A1 19-09-2001
			NO 20012539 A 20-07-2001
			US 6822039 B1 23-11-2004

US 3728277	A	17-04-1973	KEINE

WO 2005111115	A1	24-11-2005	CA 2572138 A1 24-11-2005
			CN 1980985 A 13-06-2007
			EP 1765912 A1 28-03-2007
			JP 2007535605 T 06-12-2007
