



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104487539 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201280073688. 5

CO8L 1/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 26

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 12. 03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/064730 2012. 07. 26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/015911 EN 2014. 01. 30

(71) 申请人 阿米利尔股份公司
地址 瑞士楚格州

(72) 发明人 H·穆勒 D·梅克 P·黑内尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 张双双 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09K 8/28(2006. 01)

C09K 8/36(2006. 01)

C10M 173/00(2006. 01)

C08K 5/10(2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

用于钻井乳液和金属加工液的酯

(57) 摘要

本发明涉及一种乳液,其至少包含:(a)有机相,(b)水相,和(c)基于醚羧酸和醇的酯。处于本发明范围内的还有(c)中所定义的酯作为乳化剂、增稠剂和/或消泡剂尤其在钻井乳液和金属加工液中的用途。

1. 至少包含如下组分的乳液：

(a) 有机相；

(b) 水相；和

(c) 作为第一添加剂的基于醚羧酸和醇的酯，其中所述醚羧酸和 / 或所述醇优选为烷氧基化的。

2. 根据权利要求 1 的乳液，其中所述乳液进一步包含：

(d) 作为第二添加剂的乳化剂，其不同于第一添加剂且优选选自如下组：醚羧酸、脂肪酸胺、酰胺基胺、脂肪醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、烷基多苷和脂肪醇。

3. 根据权利要求 1 或 2 的乳液，其中所述乳液为油包水或水包油乳液，且由此所述组合物优选包含 2-98% 的水和 2-98% 的有机相，基于所述乳液的体积。

4. 根据前述权利要求中任一项的乳液，其中 (c) 和 / 或 (d) 中的所述醚羧酸为烷氧基化的，由此所述醚羧酸优选为乙氧基化的和 / 或丙氧基化的。

5. 根据前述权利要求中任一项的乳液，其中所述醚羧酸为具有通式 (I) 或 (II) 的化合物：



其中：

R 为可任选烷氧基化或者被一个或多个 -COOZ 取代基取代的支化或非支化 C₆-C₅₀ 烷基，或者 R 为可任选烷氧基化或被一个或多个 -COOZ 取代基取代的支化或非支化 C₆-C₅₀ 链烯基；

X 为 0 或 1-20 的数；

Y 为 0 或 1-20 的数；

条件是 X 和 Y 之和不大于 25；

R¹ 为具有 1-4 个碳原子的烷基；且

Z 包括至少一种选自如下组的成员：氢原子、单价阳离子和多价阳离子。

6. 根据前述权利要求中任一项的乳液，其中所述醇为烷氧基化的，且优选为乙氧基化的和 / 或丙氧基化的。

7. 根据前述权利要求中任一项的乳液，其中所述醇选自如下组的醇：二元醇，

多元醇，

烷氧基化的二元醇，

烷氧基化的多元醇，

任选烷氧基化的 HO-R² (III)，

H-(OCHR¹CH₂)_m(OCH₂-CH₂)_nOR² (IV)，和

H-(OCH₂-CH₂)_n-(OCHR¹CH₂)_mOR² (V)；

其中：

R² 为包含 6-22 个碳原子的饱和或不饱和支化或非支化烷基或链烯基；

m 为 0 或 1-20 的数；且

n 为 0 或 1-20 的数；

条件是 m 和 n 之和不大于 25。

8. 根据权利要求 5-7 中任一项的乳液, 其中 $Y = 0$ 和 / 或其中 $m = 0$ 。
9. 根据权利要求 5-8 中任一项的乳液, 其中 X 为 1-15, 优选 2-5 的数。
10. 根据权利要求 7-9 中任一项的乳液, 其中 n 为 1-15, 优选 2-5 的数。
11. 根据前述权利要求中任一项的乳液, 其中所述有机相包含一种或多种选自如下组的化合物:
 - (i) 式 $R' - COO - R''$ (VI) 的羧酸酯, 其中 R' 为包含 5-23 个碳原子的饱和或不饱和直链或支化烷基且 R'' 为包含 1-22 个碳原子的可饱和或不饱和的直链或支化烷基;
 - (ii) α -烯烃、内烯烃、聚 α -烯烃或其组合;
 - (iii) 天然或合成来源的一元醇的水不溶性对称或非对称醚, 其包含 1-24 个碳原子;
 - (iv) 式 $R''' - OH$ (VII) 的水不溶性醇, 其中 R''' 为包含 8-24 个碳原子的饱和、不饱和、直链或支化烷基;
 - (v) 碳酸二酯;
 - (vi) 石蜡; 和
 - (vii) 缩醛。
12. 根据前述权利要求中任一项的乳液, 其中所述乳液包含至少一种选自如下组的其他添加剂: 增稠剂、降滤失添加剂、润湿剂、细颗粒加重剂、盐、贮碱剂、生物杀伤剂、稀料、分散剂、乳化剂和表面活性剂; 其中所述其他添加剂不同于所述第一和第二添加剂。
13. 根据前述权利要求中任一项的乳液, 其中所述第一和第二添加剂的总重量占所述乳液重量的 0.1-25%, 优选占所述乳液重量的 0.1-5%。
14. 根据前述权利要求中任一项的乳液, 其中所述第一和 / 或第二添加剂包含 16-90 个碳原子。
15. 如权利要求 1-14 中任一项的 (c) 中所定义的酯作为乳化剂、增稠剂和 / 或消泡剂的用途。
16. 根据权利要求 15 的用途, 其中将所述酯用于如权利要求 1-14 中任一项所定义的乳液中。

用于钻井乳液和金属加工液的酯

[0001] 本发明涉及一种乳液,其至少包含:(a)有机相,(b)水相和(c)基于醚羧酸和醇的酯。处于本发明范围内的还有(c)中所定义的酯作为乳化剂、增稠剂和/或消泡剂尤其在钻井乳液和金属加工液中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 钻井液可用于土工工程中,也可用于其他领域中。当用于土工工程中时,钻井液或钻井泥浆特指当钻开井眼时循环通过井眼以辅助钻井操作的流体。一般而言,钻井操作可涉及油气开采或者产生用于开采地热活动中的钻孔。钻井液的各种功能包括从井眼中移除钻屑、冷却并润滑钻头、辅助支撑钻管和钻头、提供静水压头以保持井眼壁的完整并防止井喷。

[0004] 钻井液的一种重要性质是其流变性,且期望具有特定的流变参数以用于钻井和将所述流体循环通过井眼。所述流体应足够粘稠以悬浮重晶石和钻屑并将钻屑携带至井表面。然而,所述流体应不如此粘稠以至于干扰钻井操作。

[0005] 用于在岩石中开凿井并带出岩屑的钻井液是增稠至所需程度的可流动水基或油基体系。在实践中,油基体系的重要性日益提高且尤其用于海上钻井操作。油基钻井液通常用作所谓的反相乳液泥浆,其通常由3相体系构成:油、水和细颗粒固体。诸如这些的钻井液可为油包水乳液类型的制剂,即水相非均相地且细碎地分散在连续油相中。可使用一系列添加剂来稳定该体系整体并建立所需的性能,尤其包括乳化剂和乳化剂体系、加重剂、降滤失添加剂、粘度调节剂和任选的贮碱剂(alkali reserve)。进一步的细节可参见例如P. A. Boyd等的论文“New base oil used in low toxicity oil muds”, Journal of Petroleum Technology, 1985, 137-142。

[0006] 正如所述的那样,实践中用于评价钻井液的实用性的一个关键指标是其流变特性。在钻井液体系中必须保持特定的粘度值以适于实际应用。特别地,必须严格防止不受控制地增稠且因此提高钻井液的粘度,这是因为否则的话,钻管在钻井期间可能被卡住(参见Manual of Drilling Fluids Technology, NL Baroid/NL Inc. 1985, “Stuck Pipe”章),且仅能通过昂贵和耗时的措施松脱。因此,在实践中,在钻井之前以及在钻井期间将合适的稀释剂添加至钻井液体系中。由现有技术已知的是,优选将选自脂肪醇硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐和烷基苯磺酸盐的阴离子表面活性剂用于该目的。然而,在实践中已发现尽管这类化合物可有效地影响钻井液的流变性,然而当钻井液在低外部温度下使用时,稀释剂可能发生问题。这尤其适用于50°F(10°C)和更低的温度。粘度不可避免地升高,这是难以控制或者无法控制的,即使在使用已知的稀释剂时。

[0007] 用于评价钻井液实用性的第二个关键指标是所述流体起金属加工液的作用以保持金属零件运行。

[0008] 此外,期望海上和陆地钻井液体系中所用的所有添加剂和助剂都满足苛刻的生物降解性和毒性要求。此外,在钻井操作期间主导的环境条件如高温、高压、由酸性气体侵入所导致的pH变化等对可能的组分和添加剂的选择施加了高要求。

[0009] 用于金属加工液和修井体系的乳化剂,更特别地用于钻井液的乳化剂的选择主要

指向寻找即使在不同的实际应用条件下也能实现乳液的最大稳定性,例如应避免乳液破裂的物质。这尤其适用于油包水型乳液。此外,通常有利的是乳化剂额外抑制乳液的过度起

[0010] 先前使用醚羧酸作为乳化剂(参见例如 US 2007049500)。出于上述原因,需要满足上述质量要求的新型改进乳化剂。

[0011] 发明简述

[0012] 本发明的一个目的是克服上述问题。特别地,本发明的目的是提供新型乳化剂,其具有改善的滤液性能和在宽范围温度条件下稳定的流变性能。

[0013] 因此,在第一方面中,本发明提供了一种乳液,其至少包含如下组分:

[0014] (a) 有机相;

[0015] (b) 水相;和

[0016] (c) 作为第一添加剂的基于醚羧酸和醇的酯,其中所述醚羧酸和/或所述醇

[0017] 优选为烷氧基化(例如乙氧基化和/或丙氧基化)的。

[0018] 在另一方面中,本发明涉及本文所定义的酯(第一添加剂)作为乳化剂、增粘剂和/或消泡剂尤其用于本发明乳液中的用途。

[0019] 发明详述

[0020] 在下文详细描述本发明之前,应理解本发明不限于本文所述的特定方法、方案和试剂,因为这些可能变化。还应理解的是,本文所用的术语仅是出于描述具体实施方案的目的,并非旨在限制本发明的范围,本发明的范围仅由所附的权利要求书限定。除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语均具有与本领域技术人员通常所理解相同的含义。

[0021] 在本说明书和后文的权利要求书通篇中,除非上下文另有要求,否则措辞“包含”及其变型如“包括”应理解为意指包含所述的整数或步骤,或者整数组或步骤组,但不排除任何其他整数或步骤,或整数组或步骤组。在下文段落中更详细地定义本发明的不同方面。如此定义的各方面可与任何其他方面组合,除非有明确的相反说明。特别地,作为优选或有利方案加以说明的任何特征可与作为优选或有利方案加以说明的任何其他特征组合。

[0022] 本文所用的醇还包括烷氧基化物。

[0023] 本说明书通篇文本中引用了一些文献。本文无论是在前文还是在后文中所引用的各文献(包括全部专利、专利申请、科学出版物、生产商说明书、指导、DIN 标准等)由此通过引用全文并入。此处的任何信息不应解释为承认本发明不能因为是在先发明而先于这些揭示。

[0024] 正如所述的那样,本发明提供了新型乳化剂和改进的乳液,其例如倾向于具有更好的起泡性能和整体流变性能。应理解的是,在一些实施方案中,本发明的乳液可包含固体颗粒。

[0025] 因此,在第一方面中,本发明提供了一种乳液,其至少包含如下组分:

[0026] (a) 有机相;

[0027] (b) 水相;和

[0028] (c) 作为第一添加剂的基于醚羧酸和醇的酯,其中所述醚羧酸和/或所述醇

[0029] 优选为烷氧基化(例如乙氧基化和/或丙氧基化)的。

[0030] 所述第一添加剂可使用常规酯制备方法,例如通过使用 1 摩尔所述醇或醇烷氧基化物分别酯化 1 摩尔醚羧酸而制备。优选的酯可例如通过使 2 摩尔醇烷氧基化物与 1 摩尔单氯乙酸钠反应而制备。

[0031] 优选地,所述乳液为钻井液(例如用于油气钻探)或金属加工液。

[0032] 在优选实施方案中,所述乳液进一步包含:

[0033] (d) 作为第二添加剂的乳化剂,其不同于第一添加剂且可例如为选自如下组的乳化剂:醚羧酸、脂肪酸胺、酰胺基胺、脂肪醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、烷基多苷和脂肪醇。

[0034] 优选地,本发明的乳液为油包水或水包油乳液,且所述组合物由此包含 2-98% 的水和 2-98% 的有机相,基于该乳液的体积。最优选地,本发明的乳液为油包水乳液,即包含连续油相。如果本发明的乳液为油包水乳液,则其优选包含超过 50 体积%的有机相,更优选至少 60 体积%,最优选至少 70 体积%的有机相,基于所述乳液的总体积。如果本发明的乳液为水包油乳液,则其优选包含超过 50 体积%的水,更优选至少 60 体积%,最优选至少 70 体积%的水,基于所述乳液的总体积。

[0035] 本文所用的“水相”意指任选包含一种或多种溶解的水溶性化合物的水。所述水优选以基于本发明乳液的总量为至少约 0.5 重量%的量存在于该乳液中。然而,在优选实施方案中,反相乳液包含 5-30 重量%的水,基于该乳液的重量。本文所述类型的乳液中的水优选包含电解质以使钻井液与地层水之间的渗透梯度相等,其中钙盐和 / 或钠盐代表了优选的电解质。尤其可使用 CaCl_2 。然而,选自如下组的其他盐也是合适的:碱金属和 / 或碱土金属,例如乙酸钾、铯盐、溴化物(如溴化钙)和 / 或甲酸盐。

[0036] 在另一优选实施方案中,本发明的乳液至少在 5-20°C 的温度范围内是可流动和泵送的。

[0037] 正如所述的那样,本发明的乳液包含作为第一添加剂的基于醚羧酸和醇的酯,且可额外包含作为第二添加剂的醚羧酸。在 (c) 和 (d) 中所述的醚羧酸可相同或不同。本领域技术人员可商购获得可用于本发明的醚羧酸或者可例如如 EP1061064A1 所述制备优选的醚羧酸,其中将脂肪醇酯化成醇盐,然后与氧化烯反应并在碱性介质中用氯乙酸衍生物烷基化以形成最终产物。

[0038] 在本发明的上下文中,某些化合物如醇和 / 或醚羧酸在指出时可烷氧基化。优选地,所述醇和 / 或醚羧酸为乙氧基化和 / 或丙氧基化的。在一个实施方案中,可能有利的是所述醇和 / 或醚羧酸分子中具有氧化乙烯和氧化丙烯基团二者。对本发明而言,所述基团的次序或顺序并不重要。因此,本发明的各化合物(包括本文所公开的对应于式 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 的化合物)可以以所述顺序或者以随机顺序(称为无规烷氧基化物,其也可使用)包含氧化乙烯基团和 / 或氧化丙烯基团。应理解的是,如果本发明的化合物为烷氧基化(例如乙氧基化和 / 或丙氧基化)的,则该化合物也可包含共价键接至所述化合物的不同原子上的多种氧化烯基团。在一个实施方案中,可多重烷氧基化的该类化合物可通过烷氧基化(例如乙氧基化和 / 或丙氧基化)包含超过一个羟基的相应化合物而制备。

[0039] 在本发明的乳液中,(c) 或 (d) 中所用的醚羧酸优选为具有通式 (I) 或 (II) 的化合物:

[0040] $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CHR}^1\text{O})_y\text{CH}_2\text{-COOZ}$ (I), 或

[0041] $RO(CH_2CHR^1O)_Y(CH_2CH_2O)_XCH_2-COOZ$ (II)

[0042] 其中：

[0043] R 为可任选烷氧基化（例如乙氧基化和 / 或丙氧基化）或者被一个或多个 -COOZ 取代基取代的支化或非支化 C_6-C_{50} 烷基，或者 R 为可任选烷氧基化（例如乙氧基化和 / 或丙氧基化）或被一个或多个 -COOZ 取代基取代的支化或非支化 C_6-C_{50} 链烯基；

[0044] X 为 0 或 1-20 的数；

[0045] Y 为 0 或 1-20 的数；

[0046] 条件是 X 和 Y 之和不大于 25；

[0047] R^1 为具有 1-4 个碳原子的烷基；且

[0048] Z 包括至少一种选自如下组的成员：氢原子、单价阳离子和多价阳离子。

[0049] 可使用的阳离子的种类并不重要。优选的实施方案包括使用钠、钾和钙阳离子。

[0050] 此外，所述乳液的优选实施方案的特征在于使用对应于式 (I) 和 (II) 且不含氧化丙烯基团的醚羧酸。因此，在优选的乳液中，所述醚羧酸具有通式 (I) 或 (II)，其中 $Y = 0$ 。

[0051] 如上文所述的那样，作为第一添加剂包含在本发明乳液中的酯基于醚羧酸和醇。在本发明乳液的优选实施方案中，所述醇（优选一元醇）为烷氧基化的，优选为乙氧基化的和 / 或丙氧基化的。

[0052] 在特别优选的实施方案中，所述醇选自如下组的醇：

[0053] 二元醇，

[0054] 多元醇，

[0055] 烷氧基化的二元醇，

[0056] 烷氧基化的多元醇，

[0057] 任选烷氧基化的 $HO-R^2$ (III)，

[0058] $H-(OCHR^1CH_2)_m(OCH_2-CH_2)_nOR^2$ (IV)，和

[0059] $H-(OCH_2-CH_2)_n-(OCHR^1CH_2)_mOR^2$ (V)；

[0060] 其中：

[0061] R^2 为包含 3-22 个碳原子的饱和或不饱和支化或非支化烷基或链烯基；最优选 R^2 为非支化的烷基或链烯基；

[0062] m 为 0 或 1-20 的数；且

[0063] n 为 0 或 1-20 的数；

[0064] 条件是 m 和 n 之和不大于 25；且

[0065] 其中所述一元醇 (III)、所述二元醇和所述多元醇优选为烷氧基化的，更优选为乙氧基化的和 / 或丙氧基化的。在特别优选的实施方案中，所述醇为烷氧基化（例如乙氧基化和 / 或丙氧基化）的油醇。在另一优选实施方案中，所述醇为乙氧基化的 C_8-C_{20} 醇。

[0066] 在本发明乳液的另一优选实施方案中， $Y = 0$ 和 / 或 $m = 0$ ，优选 $Y = 0$ 且 $m = 0$ 。

[0067] 还优选的是包含基于所述醚羧酸的酯的本发明乳液，其中 X 为 1-15，优选 2-5 的数。

[0068] 用于本发明酯的醇优选具有本发明上文和下文所述的通式 (III)、(IV) 或 (V)，其中 n 为 1-15，优选 2-5 的数。

[0069] 本发明乳液的酯 (c) 的其他优选实施方案基于下表所列的醚羧酸和醇：

[0070]

表1		
实施方案	醚羧酸	醇
1	任意醚羧酸	通式(III)或(IV), 其中 $m=0$
3	任意醚羧酸	通式(IV), 其中 $m=0$ 且 n 为1-5
4	通式(I), 其中 $Y=0$	任意醇
5	通式(I), 其中 $Y=0$ 且 X 为1-5	任意醇
6	通式(I), 其中 $Y=0$	通式(III)或(IV), 其中 $m=0$
7	通式(I)或(II), 其中 X 为1-5	通式(IV)或(V), 其中 n 为1-5
8	通式(I), 其中 $Y=0$ 且 X 为1-5	通式(IV), 其中 $m=0$ 且 n 为1-5
9	通式(I), 其中 $Y=0$ 且 X 为2	通式(IV), 其中 $m=0$ 且 n 为2
10	任意醚羧酸	任选烷氧基化的一元醇
11	通式(I), 其中 $Y=0$	任选烷氧基化的一元醇
12	通式(I), 其中 $Y=0$ 且 X 为1-5	任选烷氧基化的一元醇
13	任意醚羧酸	任选烷氧基化的二元醇
14	通式(I), 其中 $Y=0$	任选烷氧基化的二元醇
15	通式(I), 其中 $Y=0$ 且 X 为1-5	任选烷氧基化的二元醇
16	任意醚羧酸	任选烷氧基化的多元醇
17	通式(I), 其中 $Y=0$	任选烷氧基化的多元醇
18	通式(I), 其中 $Y=0$ 且 X 为1-5	任选烷氧基化的多元醇

[0071] 还优选如下本发明的乳液:其中所述酯为上表1所示的实施方案1-18(即实施方案1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18)中的任一项,其中所述乳液为油包水乳液。

[0072] 在本发明乳液的其他优选实施方案中,(c)中的酯为上表1所示的实施方案1-18(即实施方案1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18)中的任一项,其中所述乳液为油包水乳液且其中所述第一添加剂以基于该乳液总重量为0.1-10重量%的量存在。

[0073] 在本发明乳液的其他优选实施方案中,(c)中的酯为上表1所示的实施方案1-18(即实施方案1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18)中的任一项,其中所述乳液为油包水乳液且其中所述第一添加剂以基于该乳液总重量为0.1-5重量%的量存在。

[0074] 本发明乳液的其他优选实施方案包含上表1所示的实施方案1-18(即实施方案1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18)的酯(c),其中所述第一添加剂以基于该乳液总重量为0.1-5重量%的量存在,且其中所述乳液包含基于该乳液总体积为不超过45体积%的水。

[0075] 在本发明乳液的其他优选实施方案中,(c)中的酯为上表1所示的实施方案1-18(即实施方案1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17或18)中的任一项,其中

所述乳液为水包油乳液。

[0076] 本发明的其他优选乳液包含作为第一添加剂的如本文所定义且优选如上表 1 所示的实施方案 1-18 (即实施方案 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17 或 18) 中任一项所定义的酯,其中所述乳液中所含的所述第一添加剂与所述乳液中所含的全部醚碳酸的总重量之比为至少 0.1:100 或更大 (例如 0.1g 酯和 100g 醚碳酸,或者 0.2g 酯和 200g 醚碳酸)。正如所述的那样,该实施方案还包括大于 0.1:100,如 100:100 的比例 (例如 2 醚碳酸酯和 2g 醚碳酸)。

[0077] 本发明的其他优选乳液包含作为第一添加剂的如本文所定义且优选如上表 1 所示的实施方案 1-18 (即实施方案 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17 或 18) 中任一项所定义的酯,其中所述乳液中所含的所述第一添加剂与所述乳液中所含的全部醚碳酸的总重量之比为至少 5:100 或更大。

[0078] 本发明的其他优选乳液包含作为第一添加剂的如本文所定义且优选如上表 1 所示的实施方案 1-18 (即实施方案 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17 或 18) 中任一项所定义的酯,其中所述乳液中所含的所述第一添加剂与所述乳液中所含的全部醚碳酸的总重量之比为至少 10:100 或更大。

[0079] 本发明的其他优选乳液包含作为第一添加剂的如本文所定义且优选如上表 1 所示的实施方案 1-18 (即实施方案 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17 或 18) 中任一项所定义的酯,其中所述乳液中所含的所述第一添加剂与所述乳液中所含的全部醚碳酸的总重量之比为至少 25:100 或更大。

[0080] 本发明的其他优选乳液包含作为第一添加剂的如本文所定义且优选如上表 1 所示的实施方案 1-18 (即实施方案 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17 或 18) 中任一项所定义的酯,其中所述乳液中所含的所述第一添加剂与所述乳液中所含的全部醚碳酸的总重量之比为至少 50:100 或更大。

[0081] 在本发明的一个实施方案中,本发明的乳液不含任何醚碳酸。

[0082] 本发明乳液中所用的有机相通常不与水混溶。优选地,本发明乳液的有机相 (a) 包含一种或多种选自如下组的化合物:

[0083] (i) 不同于 (c) 中酯的式 $R' - COO - R''$ (VI) 的羧酸脂肪酸酯,其中 R' 为包含 5-23 个碳原子的饱和或不饱和烷基且 R'' 为包含 1-22 个碳原子的可饱和或不饱和的直链或支化烷基;

[0084] (ii) α -烯烃、内烯烃、聚 α -烯烃或其组合;

[0085] (iii) 天然或合成来源的一元醇的水不溶性对称或非对称醚,其包含 1-24 个碳原子;

[0086] (iv) 式 $R''' - OH$ (VII) 的水不溶性醇,其中 R''' 为包含 8-24 个碳原子的饱和、不饱和、直链或支化烷基;

[0087] (v) 碳酸二酯;

[0088] (vi) 石蜡;和

[0089] (vii) 缩醛。

[0090] 在特别优选的实施方案中,所述有机相可包含 EP0374672 或 EP0386636 中所述的酯。在本发明乳液的另一特别优选的实施方案中,所述乳液为反相钻井液且酯 (c) 为式 (I)

或 (II) 的酯, 其中有机相包含式 (VI) 的酯, 其中 R' 为包含 5-21 个碳原子, 优选 5-17 个碳原子, 更特别地 11-17 个碳原子的烷基。该有机相酯 (VI) 中的特别合适的醇为基于包含 1-8 个碳原子的支化或非支化醇, 例如基于甲醇、异丙醇、异丁醇或 2-乙基己醇。还优选包含 12-18 个碳原子的醇。可用于所述乳液中的特别优选的酯 (VI) 为饱和 C₁₂₋₁₄ 脂肪酸酯或具有异丙醇、异丁醇或 2-乙基己醇作为醇组分的不饱和 C₁₆₋₁₈ 脂肪酸。合适的还有辛酸 2-乙基己酯。其他合适的酯 (VI) 为乙酸酯, 特别是 C₈₋₁₈ 脂肪醇的乙酸酯。如果在上述有机相的选项 (i) 中使用支化醇, 则 W099/33932 或 EP0642561 中所公开的支化醇是合适的且优选使用。还优选所述乳液的有机相 (a) 中存在上述优选酯的混合物。

[0091] 如上文作为选项 (ii) 所述的那样, 也可在本发明乳液的有机相中使用烯烃。优选的烯烃描述于 EP-A-0765368 中。在另一优选实施方案中, 本发明乳液的油相包含 α -烯烃或内烯烃 (IO) 或聚 α -烯烃 (PAO) 作为有机相。此时, 存在于所述有机相中的 IO 或 IO 混合物可包含 12-30 个, 优选 14-24 个, 更特别地至多 20 个碳原子。如果存在作为油相的 α -烯烃, 则优选使用基于含 12-18 个碳原子的脂肪酸的 α -烯烃, 特别优选饱和 α -烯烃。例如, 可使用 EP0765368A1 中所公开的化合物。

[0092] 本发明的乳液优选包含至少一种选自如下组的其他添加剂: 增稠剂、降滤失添加剂、润湿剂、细颗粒加重剂、盐、贮碱剂、生物杀伤剂、稀料、分散剂、乳化剂和表面活性剂; 其中所述其他添加剂不同于所述第一和第二添加剂。

[0093] 在实践中, 可特别地使用疏水化褐煤作为降滤失添加剂, 由此特别地在井壁上形成呈基本上不渗液的膜形式的致密涂层。合适的量例如为约 5-20 磅/桶, 优选 5-10 磅/桶, 更特别地为 5-8 重量%, 基于所述油相。

[0094] 如果在本发明的乳液中使用增稠剂, 则增稠剂可为阳离子改性的细颗粒状膨润土 (或者任何其他增稠剂, 例如合成增稠剂), 由此所述增稠剂可特别地以约 8-10 磅/桶, 优选 2-5 磅/桶或者 1-4 重量% 的量使用, 基于有机相。通常用于建立所需的压力平衡的加重剂为重晶石 (BaSO₄), 其添加量可调节以适于所预期的井中的具体条件。例如, 所述钻井液的比重可通过添加重晶石而提高至至多约 2.5, 优选 1.3-1.69 的值。其他合适的加重剂包括碳酸钙、氧化锰、水溶性加重剂, 盐 (如溴化钙、甲酸铯及其他)。

[0095] 在本发明乳液的另一优选实施方案中, 所述第一和第二添加剂的总重占所述乳液重量的 0.1-25%, 优选占所述乳液重量的 0.1-5%。还优选如下的本发明乳液: 其中所述第一和第二添加剂的总重占所述有机相重量的 0.1-15%。

[0096] 另一优选实施方案涉及如下的本发明乳液, 其中所述第一和/或第二添加剂各自包含 16-90 个碳原子, 更优选 16-90 个碳原子。

[0097] 正如所述的那样, 酯 (c) 可任选与本文所定义的醚羧酸 (d) 一起使用以制备即使在宽温度范围内也具有改进的滤液性能和稳定的流变性能的乳液。进一步显示, 所述酯还起乳化剂、消泡剂和增稠剂的作用。

[0098] 因此, 本发明的第二方面涉及 (c) 中所定义的酯作为乳化剂、增粘剂、消泡剂和/或增稠剂的用途。

[0099] 在本发明的优选用途中, 将所述酯用于本文所定义的乳液中, 所述乳液可为钻井液 (例如油气钻井液或用于开采地热活动的钻井液) 和/或金属加工液。

[0100] 本发明醚羧酸酯的使用一方面获得了稳定的乳液, 另一方面导致所述钻井体系的

滤液值改善。此外,还正面影响所述钻井液的流变性。可有利地将本发明的醚羧酸酯用作钻井液体系(优选反相钻井液)中的唯一乳化剂。然而,本发明的醚羧酸酯也可与醚羧酸或其他乳化剂组合,所述其他乳化剂例如为选自如下组的乳化剂:醚羧酸、脂肪酸胺、酰胺基胺、脂肪醇乙氧基化物、脂肪酸乙氧基化物、烷基多苷和脂肪醇。优选使用能形成油包水乳液的乳化剂作为用于该目的的其他乳化剂。

[0101] 在不偏离本发明范围的情况下,本发明的各种变型和改变对本领域技术人员是显而易见的。尽管已参照特定优选实施方案对本发明进行了描述,但应理解的是所请求保护的本发明不应过度地限于该类具体实施方案。实际上,本发明旨在涵盖对相关领域技术人员显而易见且所述的用于实施本发明的模式的各种变型。

[0102] 下文实施例仅仅是示意本发明,且不应理解为以任何方式限制由所附权利要求书限定的本发明范围。

实施例

[0103] 实施例 1 :制备油包水钻井液

[0104] 为了测试本文所公开的技术教导,制备了具有如下一般组成的钻井液:

[0105]

成分/性质	量(克)
XP 07(石蜡)	129
OMC 392(油酸)	2
添加剂 A 或 B	13
流变调节剂(例如改性的亲有机物质的膨润土, Gelstone II(Baroid))	10

[0106]

水	43
氯化钙(75%)	27
重晶石	443
重量	1.9磅/加仑
盐度	250000ppm
油/水比	80/20

[0107] 将各成分以如下顺序混合:XP 07、OMC392、添加剂 A(对比实施例)或 B(本发明)、流变调节剂、水、氯化钙和重晶石,从而分别获得两种油泥浆体系 A 和 B。为了获得合适的乳液,混合可使用本领域公知的典型混合器如 Hamilton Beach 或 Silverston 混合器按照生产商的说明进行。

[0108] 添加剂 A 和 B 具有下表所述的组成:

[0109]

添加剂A	添加剂B
式(I)的醚羧酸, 其中 X=2, y=0, Z=H且R= 未取代的C ₁₈ 链烯基	基于如下的酯: (i) 式IV的醇, 其中R ² =C ₁₈ 链烯基, n=2且m=0; 和 (ii) 式(I)的醚羧酸, 其中X=2, y=0, Z=H且R=未取代的C ₁₈ 链烯基

[0110] 上表中定义的酯B可使用常规酯制备方法, 例如通过用1摩尔醇烷氧基化物酯化1摩尔醚羧酸而制备。

[0111] 实施例2:测定产物特性

[0112] 随后,用Fann SR12流变仪(Fann)测定体系A和B的流变特性,包括流体塑性粘度(PV)、屈服点(YP)以及10秒钟和10分钟之后的凝胶强度(凝胶10''/10')。除流变特性之外,还使用Fann HTHP(高温高压)压滤机按照生产商的说明使用600psi和177°C(350°C)的温度测定滤液值。

[0113] 还在Roller Oven中在177°C(350°F)的温度下测试体系A和B的钻井液(在所述表中,在热滚后=AHR,在热滚前=BHR)。所有结果列在下表中:

[0114]

体系	A		B	
	BHR	AHR	BHR	AHR
热滚/陈化小时		16		16
热滚温度(°F)		350		350
静止陈化温度(°F)		-		-
600rpm(skt)	83	126	101	152

[0115]

300rpm	45	71	61	88
200rpm	32	52	47	64
100rpm	19	30	31	39
6rpm	4	6	10	8
3rpm	3	5	9	6
PV(cP)	38	55	40	64
YP(磅/100英尺 ²)	7	16	21	24
凝胶10''/10' (磅/100英尺 ²)	4/8	6/7	10/11	7/8
总HTHP(ml)		6		6
HTHP水/乳液(ml)		-		-
HTHP油(ml)		6		6
HTHP温度(°F)		350		350

[0116] 可从上述数据看出, 醚羧酸酯在体系 (B) 中显示出非常好的乳化剂性能, 且其平行地起粘度提高剂的作用。特别地, 可清楚地从屈服点数据和 600rpm 下的读数看出, 在体系 B 中, 流变性能较高, 即所述添加剂还起乳化剂的作用。令人惊讶地, 尽管使用酯作为添加剂 B, 滤液值仍保持相同。实施例 3: 制备金属加工液浓缩组合物

[0117]

体积%	成分	功能
50	油酸 2-乙基己酯	基液 (酯或矿物油)
6, 5	单乙醇胺	腐蚀防护
2, 5	三乙醇胺	腐蚀防护
14, 8	油酸	腐蚀防护 / 乳化剂
4	辛酸	腐蚀防护 / 乳化剂
10, 6	油醇 +2EO	乳化剂
4, 9	油醇 +5EO	乳化剂
4	添加剂 A 或添加剂 B	乳化剂
2, 7	丁基二甘醇	加溶剂

[0118] 制备上述金属加工液浓缩组合物。添加剂 A 和 B 为上文实施例 1 中所述的组合物。

[0119] 在第一实验中对比了添加剂 A 和 B 的乳化性能。为此, 通过将所述组合物混入水中而制备包含 5 体积% 上述金属加工液浓缩组合物的水的乳液。为了测定乳液差异, 制备于水中 1% 的金属加工液浓缩溶液, 并借助 2100N IS 浊度计 (HACH) 测定浊度。

[0120] 结果显示于下表中:

[0121]

金属加工液 (1%)	在 NTU 中在 20°C 下的浊度
A	825
B	731

[0122] 正如所观察到的那样, 使用添加剂 B 提高了溶液的透明度, 这是乳液改善的指征, 即当使用添加剂 B 时, 油滴尺寸更小。

[0123] 在第二实验中对比了添加剂 A 和添加剂 B 的消泡性能。

[0124] 为此, 通过在透明量筒中剧烈振摇 1 分钟而将 95ml 水和 5ml 包含添加剂 A 或 B 的上述金属加工液浓缩组合物混合。随后, 在 1、2、3、4、5 和 10 分钟后测定泡沫层的厚度。

[0125] 使用添加剂 B 显示出比相反加入添加剂 A 时显著更快的泡沫减少。