

(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
24. September 2015 (24.09.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/140102 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C09K 8/584 (2006.01) B01F 17/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2015/055428
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
16. März 2015 (16.03.2015)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
14160825.7 20. März 2014 (20.03.2014) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder:** BITTNER, Christian; Niederwaldstrasse 50, 64625 Bensheim (DE). OETTER, Günter; Hans-von-Marees-Str. 21, 67227 Frankenthal (DE). WEISSE, Sebastian Alexander; Windeckstr. 15, 68519 Viernheim (DE). RATHS, Hans-Christian; Nelly-Sachs-Str. 13, 40789 Monheim (DE). ALVAREZ JÜRGENSON, Gabriela; Brahmstraße 6, 68165 Mannheim (DE). KIENLE, Marcel Patrik; Meckenheimer Str. 2, 67117 Limburgerhof (DE). STEIN, Stefan; Julius Caesar Str. 28, 55286 Wörrstadt (DE). EBERT, Sophia; Richard-Wagner-Str. 53, 68165 Mannheim (DE).
- (74) **Anwalt:** BÜCHEL, Edwin; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** METHOD FOR THE TERTIARY PRODUCTION OF PETROLEUM USING ALKOXYLATES WITH A CENTRAL PROPYLENOXY BLOCK

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR TERTIÄREN ERDÖLFÖRDERUNG UNTER VERWENDUNG VON ALKOXYLATEN MIT MITTELSTÄNDIGEM PROPYLENOXY-BLOCK

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing petroleum using Winsor Type III microemulsion flooding. An aqueous surfactant formulation containing a surfactant mixture is pressed into a petroleum deposit through injection bores, and petroleum is drawn from the deposit through production bores. The surfactant mixture contains at least one anionic surfactant (A), comprising at least one functional group selected from the group consisting of sulfate, sulfonate, and carboxylate; and at least one non-ionic surfactant (B) of the general formula (I) R-O-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z-H (I). The invention further relates to a non-ionic surfactant (B), to a surfactant mixture containing the non-ionic surfactant (B), to a surfactant formulation containing the surfactant mixture, and to concentrates of the surfactant (B) or the surfactant mixture.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem man eine wässrige Tensidformulierung, enthaltend eine Tensidmischung durch Injektionsbohrungen in eine Erdöllagerstätte einpresst und der Lagerstätte durch Produktionsbohrungen Rohöl entnimmt, wobei die Tensidmischung mindestens ein anionisches Tensid (A), umfassend mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat, Sulfonat und Carboxylat; sowie mindestens ein nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) R-O-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z-H (I) enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein nichtionisches Tensid (B), eine Tensidmischung enthaltend das nichtionische Tensid (B), eine Tensidformulierung enthaltend die Tensidmischung, sowie Konzentrate des Tensides (B) beziehungsweise der Tensidmischung.



WO 2015/140102 A1

Verfahren zur tertiären Erdölförderung unter Verwendung von Alkoxylaten mit mittelständigem Propylenoxy-Block

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem man eine wässrige Tensidformulierung, enthaltend eine Tensidmischung, durch Injektionsbohrungen in eine Erdöllagerstätte einpresst und der Lagerstätte durch Produktionsbohrungen Rohöl entnimmt. Die Erfindung betrifft ferner ein nichtionisches Tensid, eine Tensidmischung enthaltend das nichtionische Tensid, eine Tensidformulierung enthaltend die Tensidmischung, sowie Konzentrate des Tensides beziehungsweise der Tensidmischung.

10

In natürlichen Erdölvorkommen liegt Erdöl in den Hohlräumen poröser Speichergesteine vor, welche zur Erdoberfläche hin von undurchlässigen Deckschichten abgeschlossen sind. Bei den Hohlräumen kann es sich um sehr feine Hohlräume, Kapillaren, Poren oder dergleichen handeln. Feine Porenhäse können beispielsweise einen Durchmesser von nur etwa 1 µm aufweisen. Neben Erdöl, inklusive Anteilen von Erdgas, enthält eine Lagerstätte mehr oder weniger stark salzhaltiges Wasser.

15

Bei der Erdölförderung unterscheidet man allgemein zwischen der primären, sekundären und tertiären Förderung. Bei der primären Förderung strömt das Erdöl nach dem Anbohren der Lagerstätte aufgrund des Eigendrucks der Lagerstätte von selbst durch das Bohrloch an die Oberfläche.

20

Nach der primären Förderung kommt die sekundäre Förderung zum Einsatz. Bei der sekundären Förderung werden zusätzlich zu den Bohrlöchern, welche der Förderung des Erdöls dienen, den sogenannten Produktionsbohrungen, weitere Bohrlöcher in die erdölführende Formation gebohrt. Durch diese sogenannten Injektionsbohrungen wird Wasser in die Lagerstätte eingepresst, um den Druck aufrechtzuerhalten oder wieder zu erhöhen. Durch das Einpressen des Wassers wird das Erdöl durch die Hohlräume in der Formation langsam von der Injektionsbohrung ausgehend in Richtung der Produktionsbohrung gedrückt. Dies funktioniert aber nur so lange, wie die Hohlräume vollständig mit Öl gefüllt sind und das viskosere Öl durch das Wasser vor sich her geschoben wird. Sobald das dünnflüssige Wasser durch Hohlräume durchbricht, strömt es ab diesem Zeitpunkt auf dem Weg des geringsten Widerstands, also durch den gebildeten Kanal, und schiebt nicht mehr das Öl vor sich her.

25

30

35

Mittels primärer und sekundärer Förderung sind im Regelfall nur circa 30 bis 35% der in der Lagerstätte vorhandenen Erdölmenge zu fördern.

40

Es ist bekannt, dass die Erdölausbeute durch Maßnahmen der tertiären Ölförderung weiter gesteigert werden kann. Eine Übersicht zur tertiären Ölförderung findet sich beispielsweise im „Journal of Petroleum Science of Engineering 19 (1998)“, Seite 265 bis 280. Zur tertiären Ölförderung gehören einerseits Wärmeverfahren, bei denen Heißwasser oder Heißdampf in die La-

gerstätte eingepresst wird. Hierdurch wird die Viskosität des Öls herabgesetzt. Als Flutmedium können ebenfalls Gase wie CO₂ oder Stickstoff Einsatz finden.

5 Zur tertiären Erdölförderung gehören weiterhin Verfahren, bei denen man geeignete Chemikalien als Hilfsmittel einsetzt. Mit diesen lässt sich die Situation gegen Ende des Wasserflutens beeinflussen und dadurch auch bis dahin in der Gesteinsformation festgehaltenes Erdöl fördern.

10 Auf das Erdöl, welches gegen Ende der sekundären Förderung in den Poren des Lagerstätten-gesteins gefangen ist, wirken viskose und kapillare Kräfte, wobei das Verhältnis dieser beiden Kräfte zueinander die mikroskopische Ölentfernung bestimmt. Mittels eines dimensionslosen Parameters, der so genannten Kapillarzahl, wird das Einwirken dieser Kräfte beschrieben. Sie ist das Verhältnis der Viskositätskräfte (Geschwindigkeit x Viskosität der drückenden Phase) zu den Kapillarkräften (Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser x Benetzung des Ge-
steins):

$$15 \quad N_c = \frac{\mu v}{\sigma \cos \theta}$$

Dabei steht μ für die Viskosität des das Erdöl mobilisierenden Fluides, v für die Darcy-Geschwindigkeit (Durchfluss pro Flächeneinheit), σ für die Grenzflächenspannung zwischen Erdöl mobilisierender Flüssigkeit und Erdöl und θ für den Kontaktwinkel zwischen Erdöl und dem Gestein (C. Melrose, C. F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn. 58, Oktober – Dezember, 1974). Je höher die Kapillarzahl, desto größer die Mobilisierung des Öls und somit auch der Entölungsgrad.

25 Es ist bekannt, dass die Kapillarzahl gegen Ende der sekundären Erdölförderung im Bereich von etwa 10^{-6} liegt und dass es für die Mobilisierung von zusätzlichem Erdöl notwendig ist, die Kapillarzahl auf etwa 10^{-3} bis 10^{-2} zu erhöhen.

Hierzu kann man eine besondere Form des Flutverfahrens – das sogenannte Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten – durchführen. Beim Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten sollen die inji-
zierten Tenside mit der in der Lagerstätte vorhandenen Wasser- und der Ölphase eine Mikroemulsion Winsor Typ III ausbilden. Bei einer Mikroemulsion Winsor Typ III handelt es sich nicht um eine Emulsion mit besonders kleinen Tröpfchen, sondern um eine thermodynamisch stabile, flüssige Mischung von Wasser, Öl und Tensiden. Ihre drei Vorteile sind, dass

- 35 - dadurch eine sehr niedrige Grenzflächenspannung σ zwischen Erdöl und wässriger Phase erreicht wird,
- sie in der Regel eine sehr niedrige Viskosität aufweist und dadurch nicht in einer porösen Matrix gefangen wird,
- 40 - sie schon bei kleinsten Energieeinträgen entsteht und über einen unendlich langen Zeitraum stabil bleiben kann (klassische Emulsionen benötigen hingegen höhere Scherkräfte, welche im Reservoir überwiegend nicht auftauchen, und sind nur kinetisch stabilisiert).

Die Mikroemulsion Winsor Typ III steht mit überschüssigem Wasser und überschüssigem Öl im Gleichgewicht. Unter diesen Bedingungen der Mikroemulsionsausbildung belegen die Tenside die Öl-Wasser-Grenzfläche und erniedrigen die Grenzflächenspannung σ besonders bevorzugt auf Werte von $< 10^{-2}$ mN/m (ultralow interfacial tension). Um ein optimales Ergebnis zu erzielen, sollte der Anteil der Mikroemulsion im System Wasser-Mikroemulsion-Öl bei definierter Tensidmenge naturgemäß möglichst groß sein, da dadurch umso niedrigere Grenzflächenspannungen erzielt werden können.

Auf diese Art und Weise lassen sich die Öltröpfchen in ihrer Form verändern (die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist soweit abgesenkt, dass nicht mehr der Zustand der kleinsten Grenzfläche angestrebt wird und nicht mehr die Kugelform bevorzugt ist) und durch das Flutwasser durch die Kapillaröffnungen hindurchzwängen.

Sind alle Öl-Wasser-Grenzflächen mit Tensid belegt, bildet sich beim Vorliegen von überschüssiger Tensidmenge die Mikroemulsion Winsor Typ III aus. Sie stellt somit ein Reservoir für Tenside dar, welche eine sehr niedrige Grenzflächenspannung zwischen Öl- und Wasserphase bewerkstelligen. Dadurch, dass die Mikroemulsion Winsor Typ III niederviskos ist, wandert sie im Flutprozess mit durch das poröse Lagerstättengestein. Emulsionen hingegen können in der porösen Matrix hängen bleiben und Lagerstätten verstopfen. Trifft die Mikroemulsion Winsor Typ III auf eine noch nicht mit Tensid bedeckte Öl-Wasser-Grenzfläche, so kann das Tensid aus der Mikroemulsion die Grenzflächenspannung dieser neuen Grenzfläche deutlich herabsetzen und zu einer Mobilisierung des Öles (zum Beispiel durch Verformung der Öltröpfchen) führen.

Die Öltröpfchen können sich anschließend zu einer kontinuierlichen Ölbank vereinigen. Dies hat zweierlei Vorteile:

Zum einen können beim Voranschreiten der kontinuierlichen Ölbank durch neues poröses Gestein die sich dort befindlichen Öltröpfchen mit der Bank verschmelzen.

Weiterhin wird durch die Vereinigung der Öltröpfchen zu einer Ölbank die Öl-Wasser-Grenzfläche deutlich verringert und somit nicht mehr benötigtes Tensid wieder freigesetzt. Das freigesetzte Tensid kann danach wie oben beschrieben in der Formation verbliebene Öltröpfchen mobilisieren.

Beim Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten handelt es sich folglich um ein äußerst effizientes Verfahren und im Unterschied zu einem Emulsionsflutverfahren bedarf es deutlich weniger Tensid. Beim Mikroemulsionsfluten werden üblicherweise die Tenside wahlweise zusammen mit Cosolventien und/oder basischen Salzen (optional in Gegenwart von Chelatbildnern) injiziert. Nachfolgend wird eine Lösung aus verdickendem Polymer zur Mobilitätskontrolle injiziert. Eine weitere Variante ist die Injektion einer Mischung aus verdickendem Polymer sowie Tensiden, Cosolventien und/oder basischen Salzen (optional mit Chelatbildner) und nachfolgend eine Lösung aus verdickendem Polymer zur Mobilitätskontrolle. Diese Lösungen sollten in der Regel klar sein, um Verstopfungen des Reservoirs zu vermeiden.

Die Einsatzparameter, wie beispielsweise Art, Konzentration und das Mischungsverhältnis der eingesetzten Tenside zueinander werden vom Fachmann an die in einer gegebenen Ölformation vorherrschenden Bedingungen (beispielsweise Temperatur und Salzgehalt) angepasst.

- 5 Die Anforderungen an Tenside für die tertiäre Erdölförderung unterscheiden sich deutlich von den Anforderungen an Tenside für andere Anwendungen: Geeignete Tenside für die tertiäre Ölförderung soll die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl (üblicherweise circa 20 mN/m) auf besonders niedrige Werte von weniger als 10^{-2} mN/m reduzieren, um eine ausreichende Mobilisierung des Erdöls zu ermöglichen. Dies muss bei den üblichen Lagerstättentem-
10 peraturen von circa 15 °C bis 130 °C und in Gegenwart von stark salzhaltigem Wasser, insbesondere auch in Gegenwart von hohen Anteilen von Calcium- und/oder Magnesiumionen erfolgen. Die Tenside müssen also auch in stark salzhaltigem Lagerstättenwasser löslich sein.

15 Zum Erfüllen dieser Anforderungen sind bereits häufig Mischungen von Tensiden vorgeschlagen worden, insbesondere Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden.

In US 3,890,239 wird eine Kombination von organischen Sulfonaten mit Alkylalkoxylaten des Typus $C_8-C_{20} - AO - H$ ($AO =$ Alkylenoxid mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen) und anionischen Tensiden des Typus $C_8-C_{20} - AO - Sulfat$ beziehungsweise $C_8-C_{20} - AO - Sulfonat$ offenbart. Die
20 Angabe der Alkylenoxide ist im Rahmen der Offenbarung der US 3,890,239 nur sehr allgemein gehalten.

CA 1,026,666 beschreibt die Kombination von alpha-Olefinsulfonaten mit Alkoxylaten des Typus $RPhO-(R'O)_x-H$ zur tertiären Erdölförderung, wobei R für einen Alkylrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, $R'O$ für Alkoxygruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und x für eine Zahl von 2
25 bis 20 steht.

In DE 37 25 938 wird die Kombination von Alkylethersulfonaten, organischen Sulfonaten und Alkylalkoxylaten des Typus $RO-(AO)_n-H$ zur tertiären Erdölförderung beschrieben, wobei R für
30 einen Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, AO für Alkoxygruppen mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl von 1 bis 21 steht.

WO 09/124922 A1 beschreibt die Verwendung von Tensiden des Typus $iC_{17}H_{35}O-(CH_2CH(R^2)O)_n(CH_2CH_2O)_m-H$ zur tertiären Erdölförderung, wobei R^1 einen Verzweigungsgrad
35 von 2,8 bis 3,5 aufweist, R^2 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 0 bis 15 und m für eine Zahl von 1 bis 20 steht. Die Alkoxy- und Ethoxygruppen können randomartig, alternierend oder blockweise angeordnet sein.

Wie vorstehend beschrieben ist die Erdölproduktion proportional zur Kapillarzahl. Diese ist um-
40 so höher je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser ist. Niedrige Grenzflächenspannungen sind umso schwieriger zu erreichen, je höher die mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Rohölmolekülen ist. Um niedrige Grenzflächenspannungen zu erzielen, sind Tenside geeignet, welche über einem langen Alkylrest verfügen. Je länger der Alkylrest ist,

desto besser lassen sich die Grenzflächenspannungen reduzieren. Jedoch ist die Verfügbarkeit solcher Verbindungen sehr eingeschränkt.

Die im Stand der Technik beschriebenen Tensidmischungen enthalten oft Alkylethoxylate. Problematisch erweist sich bei diesen ihr häufig relativ hoher Schmelzpunkt. So liegen Alkylethoxylate mit mehr als 10 Ethylenoxyeinheiten oder Alkylethoxylat-haltige Formulierungen, welche Alkylethoxylate mit mehr als 10 Ethylenoxy-Einheiten enthalten, bei einer Temperatur von 20 °C in wachsartigem bis festen Zustand vor. Dementsprechend liegen sie bei den Temperaturen, welche in kalten oder gemäßigten Klimazonen herrschen, in festem oder wachsartigem Zustand vor. Dies erschwert unter anderem die Herstellung der bei der tertiären Erdölförderung verwendeten Tensidformulierungen. So müssten derartige Alkylethoxylate am Einsatzort aufgeschmolzen werden. Dies führt insbesondere bei größeren Einsatzmengen des Alkylethoxylats zu einem erhöhten Zeit- und Energieaufwand. So muss zum einen das Aufschmelzen über einen Zeitraum von Wochen erfolgen, um eine Schädigung des Alkylethoxylats durch Überhitzen zu vermeiden. Hinzu kommen der Personalaufwand sowie der durch das Bereitstellen von Heizkammern und beheizten Tanks verursachte gerätetechnische Aufwand. Beim Einsatz des Alkylethoxylate bei der Off-Shore-Förderung ergibt sich hieraus zusätzlich ein Platzproblem.

Auch das Bereitstellen von Alkylethoxylaten in Form von Konzentraten ist problematisch, da diese Konzentrate insbesondere bei niedrigen Temperaturen eine vergleichsweise geringe Lagerstabilität besitzen. So ist die Herstellung von Konzentraten, welche einen niedrigen Alkohol als Lösungsmittel umfassen aufwendig, da das richtige Mischungsverhältnis gefunden werden muss, um ein Erstarren des Konzentrates, oder im schlimmsten Fall das Auskristallisieren des Alkylethoxylats bei einem mitunter mehrwöchigen Transport beziehungsweise bei einer monatelangen Lagerung bei Temperaturen von wenige als 20 °C zu vermeiden. Diese nachteiligen Eigenschaften führen zu einem erhöhten technischen Aufwand beim Einsatz von Alkylethoxylat-Konzentraten bei der tertiären Erdölförderung. Beispielsweise muss eine Beheizung an der Reservoir-Oberfläche oder des Konzentrates beim Transport erfolgen, um die Formulierbarkeit beziehungsweise Einsatzfähigkeit des Konzentrates zu gewährleisten.

Zudem sind manche verwendete Lösungsmittel wirkungslos im Hinblick auf die Erniedrigung der Grenzflächenspannungen bei der Flutung der Lagerstätte, so dass für die Endanwendung „unnötiges“ Material von der chemischen Fabrik zum Ölfeld transportiert wird. Da viele Ölfelder weit entfernt (mehrere 1000 km) von üblichen geeigneten Produktionsstandorten für Chemikalien sind, bedeutet dies erhöhte Mehrkosten und einen erhöhten Energieverbrauch während des Transportes.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur tertiären Erdölförderung bereitzustellen. Weiterhin war es eine Aufgabe der Erfindung, Tenside beziehungsweise Tensidmischungen sowie Konzentrate daraus für Verfahren zur Erdölförderung bereitzustellen, welche sich durch eine verbesserte Handhabung, insbesondere in gemäßigten und kalten Klimazonen, auszeichnen. Insbesondere sollen die durch die vergleichsweise hohen

Schmelzpunkte sowie die geringe Lagerstabilität verursachten Nachteile bei Einsatz von bekannten Alkylethoxylaten vermieden werden.

Dementsprechend wird ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens bereitgestellt, bei dem eine wässrige Tensidformulierung umfassend eine Tensidmischung zwecks Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf < 0,1 mN/m, durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischung

- 5 a) mindestens ein anionisches Tensid (A), umfassend mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat, Sulfonat und Carboxylat;
und
10 b) mindestens ein nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I)



enthält,

wobei

R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis
20 36 Kohlenstoffatomen steht;

EO für Ethylenoxy; und

PO für Propylenoxy steht;

x für eine Zahl von 5 bis 25;

y für eine Zahl von 1 bis 9; und

25 z für eine Zahl von (x - 4) bis (x + 4) steht, jedoch mindestens 5 und höchstens 25 ist;

wobei die Summe aus x + y + z für eine Zahl von 11 bis 49 steht; und wobei die Einheiten (EO)_x, (PO)_y und (EO)_z blockweise in der in Formel (I) angegebenen Reihenfolge angeordnet sind.

30

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein nichtionisches Tensid (B) der Formel (I).

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine besonders effiziente Tensidmischung für den Einsatz zum Tensidfluten, welche mindestens ein anionisches Tensid (A) und
35 mindestens ein nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) wie oben angegeben umfasst.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine wässrige Tensidformulierung enthaltend die erfindungsgemäße Tensidmischung.

40

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein wässriges Konzentrat der erfindungsgemäßen Tensidmischung, sowie ein wässriges Konzentrat des mindestens einen Tensids (B) der allgemeinen Formel (I).

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des nichtionischen Tensides, einer Tensidmischung enthaltend das nichtionische Tensid, einer Tensidformulierung enthaltend die Tensidmischung, sowie Konzentrate des Tensides beziehungsweise der Tensidmischung bei der Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Tensidmischung, enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) mit einem mittelständigen Propylenoxy-Block, eine stärkere Erniedrigung der Grenzflächenspannung erzielt werden kann als mit Tensiden, in welchen vorhandene Propylenoxy-Einheiten nicht als ein mittelständiger Block angeordnet sind. Weiterhin wurde gefunden, dass das mindestens eine Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) für das erfindungsgemäße Verfahren in Form eines kältestabilen, flüssigen Konzentrats bereitgestellt werden kann. Außerdem wurde gefunden, dass das Tensid (B) einen niedrigen Schmelzpunkt und gleichzeitig einen vergleichsweise hohen Trübungspunkte aufweist.

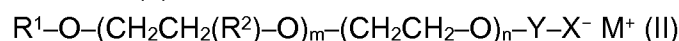
Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Bei dem wie vorstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens wird eine wässrige Tensidformulierung umfassend eine Tensidmischung, welche mindestens ein anionisches Tensid (A) und mindestens ein nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) enthält, eingesetzt. Die Tensidformulierung kann darüber hinaus noch weitere Tenside und/oder andere Komponenten umfassen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur tertiären Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischung die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf Werte $< 0,1$ mN/m, bevorzugt auf $< 0,05$ mN/m, besonders bevorzugt auf $< 0,01$ mN/m abgesenkt. Somit wird die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf Werte im Bereich von $0,1$ mN/m bis $0,0001$ mN/m, bevorzugt auf Werte im Bereich von $0,05$ mN/m bis $0,0001$ mN/m, besonders bevorzugt auf Werte im Bereich von $0,01$ mN/m bis $0,001$ mN/m abgesenkt.

Das mindestens eine Tensid (A) ist ein anionisches Tensid, umfassend mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat, Sulfonat und Carboxylat.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das mindestens eine anionische Tensid (A) ein Tensid der allgemeinen Formel (II)



wobei

R^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen steht;

- R^2 unabhängig voneinander für einen linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht;
- m für eine Zahl von 0 bis 99 steht;
- n für eine Zahl von 0 bis 99 steht;
- 5 X^- für eine $-SO_3^-$ - oder $-CH_2CO_2^-$ -Gruppe steht;
- Y für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige, verknüpfende Gruppe $-(C_lH_{2l})-$ steht, wobei l eine natürliche Zahl von 1 bis 5 ist; und
- M^+ für ein Kation steht;
- 10 wobei die Summe aus m + n für eine Zahl von 3 bis 99 steht; und wobei die Einheiten $-(CH_2CH(R^2)-O)-$ und $-(CH_2CH_2-O)-$ statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier, dreier, vierer Blöcke oder von mehr als vier Blöcken in beliebiger Reihenfolge vorliegen können.

15 Es können in der Tensidformulierung und der Tensidmischung – herstellungsbedingt – auch mehrere verschiedene Tenside (A) der allgemeinen Formel (II) vorhanden sein.

Bei dem Rest R^1 handelt es sich um einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 14 bis 25 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

20 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Rest R^1 iso- $C_{17}H_{35}$ - oder ein kommerzielles Fettalkoholgemisch bestehend aus linearem $C_{16}H_{33}$ - und $C_{18}H_{37}$ -, abgeleitet von dem kommerziell erhältlichen C_{16} -Guerbetalkohol 2-Hexyldecyl-1-ol, abgeleitet von dem kommerziell erhältlichen C_{18} -Guerbetalkohol 2-Octyldodecyl-1-ol, abgeleitet vom kommerziell erhältlichen C_{24} -Guerbetalkohol 2-Decyl-tetradecanol, abgeleitet vom kommerziell erhältlichen C_{28} -Guerbetalkohol 2-Dodecyl-hexadecanol oder abgeleitet vom kommerziell erhältlichen Neodol 67 der Firma Shell ($C_{16}C_{17}$ -Alkohol).

30 Ein verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest R^1 weist in der Regel einen Verzweigungsgrad von 0,1 bis 5,5, bevorzugt 1 bis 3,5 auf. Der Begriff „Verzweigungsgrad“ wird hierbei in prinzipiell bekannter Art und Weise als die Zahl der Methylgruppen in einem Molekül des zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffrestes abzüglich 1 definiert. Der mittlere Verzweigungsgrad ist der statistische Mittelwert der Verzweigungsgrade aller Moleküle in einer Probe.

35 In der obigen Formel (II) stehen m und n für Ganzzahlen. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkoxylate ist jedoch klar, dass es sich bei diesen Definitionen um die Definition jeweils eines einzelnen Tensides (A) der Formel (II) handelt. Im Falle des Vorliegens von Tensidmischungen beziehungsweise Tensidformulierungen, die mehrere Tenside (A) der allgemeinen Formel (II) umfassen, handelt es sich bei den Zahlen m und n um Mittelwerte über alle Moleküle

40 der Tenside, da bei der Alkoxylierung eines Alkohols mit Alkylenoxiden jeweils eine gewisse Verteilung von Kettenlängen erhalten wird. Diese Verteilung kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die sogenannte Polydispersität D beschrieben werden. Bei $D = M_w/M_n$ handelt es sich um den Quotienten aus dem Gewichtsmittel der molaren Masse und dem Zahlenmittel

der molaren Masse. Die Polydispersität kann mittels dem Fachmann bekannter Methoden ermittelt werden, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie.

5 In der allgemeinen Formel (II) steht R^2 unabhängig voneinander für einen linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel für einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, n- oder iso-Pentylrest. Bevorzugt ist R^2 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere ein Methyl-, Ethyl oder n-Propylrest. In anderen Worten handelt es sich bei der Alkylenoxy-Einheit $-(CH_2CH(R^2)-O)-$ bevorzugt um eine Propylenoxy-, $-(CH_2CH(CH_3)-O)-$; Butylenoxy-, $-(CH_2CH(CH_2CH_3)-O)-$; oder Pentylenoxy-
10 Einheit, $-(CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)-O)-$. Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei der Alkylenoxy-Einheit $-(CH_2CH(R^2)-O)-$ um eine Propylenoxy-Einheit $-(CH_2CH(CH_3)-O)-$.

15 In obiger allgemeiner Formel (II) steht m für eine Zahl von 0 bis 99, bevorzugt von 1 bis 20, besonders bevorzugt von 5 bis 9.

Erfindungsgemäß steht n für eine Zahl von 0 bis 99, bevorzugt von 0,1 bis 30, besonders bevorzugt von 2 bis 10.

20 Gemäß der Erfindung ist die Summe $m + n$ eine Zahl, die im Bereich von 3 bis 99, bevorzugt im Bereich von 5 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 19 liegt.

In obiger allgemeiner Formel (II) steht X^- für eine $-SO_3^-$ - oder $-CH_2CO_2^-$ -Gruppe, besonders bevorzugt ist eine $-SO_3^-$ -Gruppe.

25 Erfindungsgemäß steht Y für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige, verknüpfende Gruppe $-(C_lH_{2l})-$, wobei l eine natürliche Zahl von 1 bis 5 ist. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist Y eine Methylen-, $-CH_2-$; Ethylen-, $-CH_2CH_2-$; oder Propylengruppe, $-CH_2CH_2CH_2-$.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform steht in der obigen Formel (II) Y für eine Einfachbindung und X^- für eine $-SO_3^-$ -Gruppe. Hierdurch resultiert im Endeffekt ein Tensid mit einer Sulfatgruppe als funktionelle Endgruppe.

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht in der obigen Formel (II) Y für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige, verknüpfende Gruppe $-(C_lH_{2l})-$, wobei l eine natürliche Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 ist und X für eine $-CH_2CO_2^-$ -Gruppe.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht in der obigen Formel (II) Y für eine Einfachbindung und X für eine $-CH_2CO_2^-$ -Gruppe.

40 Erfindungsgemäß ist M^+ ein Kation, welches bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , H^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} . Insbesondere bevorzugt steht M^+ für Na^+ .

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen anionischen Tensid (A) der allgemeinen Formel (II) um $C_{16}C_{18}-O-7 PO-SO_3Na$, $C_{16}C_{17}-O-7 PO-SO_3Na$, $C_{16}C_{18}-O-10 PO-SO_3Na$, $C_{16}C_{18}-O-7 PO-4 EO-SO_3Na$, $C_{16}C_{18}-O-7 PO-10 EO-SO_3Na$, $iC_{17}-O-9 EO-CH_2CO_2Na$, $C_{16}C_{18}-O-3 PO-10 EO-CH_2CO_2Na$, $C_{16}C_{18}-O-7 PO-4 EO-CH_2CO_2Na$ oder $C_{16}C_{18}-O-7 PO-10 EO-CH_2CO_2Na$.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das mindestens eine anionische Tensid (A) ein Alkylbenzolsulfonat, wobei der Alkylrest 10 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist; oder ein Olefinsulfonat mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Alkylbenzolsulfonat um Dodecylbenzolsulfonat, Tetradecylbenzolsulfonat, Hexadecylbenzolsulfonat, Hexadecyltoluolsulfonat oder Octadecylbenzolsulfonat.

Bevorzugte Olefinsulfonate sind C_{14} -alpha-Olefinsulfonat, C_{16} -alpha-Olefinsulfonat und interne $C_{15}C_{18}$ -, $C_{20}C_{24}$ - und $C_{24}C_{28}$ -Olefinsulfonate.

Selbstverständlich sind auch Mischungen aus mindestens einem Alkylbenzolsulfonat und mindestens einem Olefinsulfonat möglich, sowie Mischungen von mindestens einem Alkylbenzolsulfonat und/oder mindestens einem Olefinsulfonat mit einem oder mehreren Tensiden (A) der allgemeinen Formel (II).

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Tensidmischung mindestens ein Tensid (B) der allgemeinen Formel (I)



Es können in der Tensidformulierung und der Tensidmischung – herstellungsbedingt – auch mehrere verschiedene Tenside (B) der allgemeinen Formel (I) vorhanden sein.

Bei dem Rest R in dem erfindungsgemäßen Tensid (B) gemäß der obigen Formel (I) handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 36 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen.

Weiterhin bevorzugt handelt es sich um einen linearen oder verzweigten, gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 15 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich also bei dem Rest R um einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 28 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 15 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Weiterhin bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen verzweigten, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 15 bis 22, insbesondere bevorzugt mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist R ein verzweigter, gesättigter, Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Verzweigungsgrad von 0,9 bis 3,9, bevorzugt von 1,0 bis 3,5. Der Begriff "Verzweigungsgrad" ist hier wie bereits im Zusammenhang mit Tensiden (A) der Formel (II) definiert.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $iC_{13}H_{27-}$, $iC_{13}H_{27-}$, $iC_{15}H_{31-}$, $n-C_{16}H_{33-}$, $iC_{16}H_{33-}$, $iC_{17}H_{35-}$, $n-C_{18}H_{37-}$, 2-Hexyldecyl und 2-Octyldodecyl.

15

In der oben definierten allgemeinen Formel (I) stehen x, y und z für Ganzzahlen. Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkoxylate ist jedoch klar, dass es sich bei diesen Definitionen um die Definition jeweils eines einzelnen Tensids (B) handelt. Im Falle des Vorliegens von Tensidmischungen beziehungsweise Tensidformulierungen, die mehrere Tenside (B) der allgemeinen Formel (I) umfassen, handelt es sich bei den Zahlen x, y und z um Mittelwerte über alle Moleküle der Tenside, da bei der Alkoxylierung von Alkohol mit Ethylenoxid beziehungsweise Propylenoxid jeweils eine gewisse Verteilung von Kettenlängen erhalten wird. Diese Verteilung kann in prinzipiell bekannter Art und Weise durch die sogenannte Polydispersität D beschrieben werden. Einzelheiten hierzu wurden bereits im Zusammenhang mit den Tensiden (A) der allgemeinen Formel (II) ausgeführt.

20

In obiger allgemeiner Formel steht x für eine Zahl von 5 bis 25, bevorzugt von 6 bis 15, besonders bevorzugt von 8 bis 11.

In obiger allgemeiner Formel steht y für eine Zahl von 1 bis 9, bevorzugt von 1 bis 5.

25

In obiger allgemeiner Formel steht z für eine Zahl von (x - 4) bis (x + 4), ist jedoch mindestens 5 und höchstens 25, bevorzugt von 6 bis 15, besonders bevorzugt von 8 bis 11.

Insbesondere bevorzugt entspricht die Anzahl der $(EO)_x$ -Einheiten der Anzahl der $(EO)_z$ -Einheiten.

30

Gemäß der Erfindung ist die Summe $x + y + z$ eine Zahl im Bereich von 11 bis 49.

Weiterhin bevorzugt steht y für eine Zahl von 1 bis 3, und ergibt die Summe aus $x + y + z$ eine Zahl von 11 bis 25.

35

In der obigen Formel (I) sind die Einheiten $(EO)_x$, $(PO)_y$ und $(EO)_z$ blockweise in der in Formel (I) angegebenen Reihenfolge angeordnet.

40

Bei dem Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) handelt es sich also um ein Tensid, welches einen mittelständigen Propylenoxy-Block $(PO)_y$ zwischen zwei Ethylenoxy-Blöcken $(EO)_x$ und $(EO)_z$ enthält.

- 5 Blockstruktur im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Blöcke zu mindestens 85 mol-%, bevorzugt zu mindestens 90 mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 mol-%, insbesondere bevorzugt zu mindestens 99 mol-%, bezogen auf die Gesamtstoffmenge des jeweiligen Blocks, aus den entsprechenden Einheiten aufgebaut sind. Dies bedeutet, dass die
10 jeweiligen Blöcke neben den entsprechenden Alkylenoxy-Einheiten geringe Mengen an anderen Alkylenoxy-Einheiten aufweisen können.

Für den Fachmann auf dem Gebiet von Polyalkylenoxy-Blockcopolymeren ist klar, dass der Übergang zwischen den Blöcken je nach der Art der Herstellung abrupt oder auch kontinuierlich erfolgen kann. Bei einem kontinuierlichen Übergang befindet sich zwischen den Blöcken noch
15 eine Übergangzone, welche Monomere beider Blöcke umfasst. Wenn man die Blockgrenze auf die Mitte der Übergangzone festlegt, kann dementsprechend der erste Ethylenoxy-Block $(EO)_x$ noch geringe Mengen an Propylenoxy-Einheiten und der Propylenoxy-Block $(PO)_y$ geringe Mengen an Ethylenoxy-Einheiten aufweisen, wobei diese Einheiten aber nicht statistisch über den Block verteilt sind, sondern in der genannten Übergangzone angeordnet sind. Auch der
20 Ethylenoxy-Block $(EO)_z$ kann geringe Mengen an Propylenoxy-Einheiten aufweisen.

Bevorzugt ist der Übergang zwischen den Blöcken in dem Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) abrupt.

- 25 Die erfindungsgemäßen Tenside (B) der allgemeinen Formel (I) weisen bevorzugt einen Schmelzpunkt von unter 15°C auf.

Die nichtionischen Tenside (B) gemäß der allgemeinen Formel (I) können in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Alkoxylierung von entsprechenden Alkoholen $R-OH$ hergestellt werden.

- 30 Die Durchführung derartiger Alkoxylierungen ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Es ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, dass man durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere durch die Wahl des Katalysators, die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Alkoxylate beeinflussen kann.

- 35 Die Tenside gemäß der allgemeinen Formel (I) können bevorzugt durch Basen-katalysierte Alkoxylierung hergestellt werden. Dabei kann der Alkohol $R-OH$ in einem Druckreaktor mit Alkalimetallhydroxiden, bevorzugt Kaliumhydroxid (KOH), oder mit Alkalialkoholaten, wie beispielsweise Natriummethylat (NaOMe), versetzt werden. Durch verminderten Druck (beispielsweise von weniger als 100 mbar) und/oder Erhöhung der Temperatur (30 bis 150°C) kann noch in der
40 Mischung vorhandenes Wasser abgezogen werden. Der Alkohol liegt danach als entsprechendes Alkoholat vor. Anschließend wird mit Inertgas (zum Beispiel Stickstoff) inertisiert und die Alkylenoxide bei Temperaturen von 60 bis 180°C bis zu einem Druck von maximal 10 bar schrittweise zugegeben. Bevorzugt wird zuerst Ethylenoxid bei einer Temperatur von 120 bis

165°C zugegeben, daraufhin Propylenoxid bei einer Temperatur von 130 bis 145°C zugegeben und anschließend wiederum Ethylenoxid bei einer Temperatur von 125 bis 165°C zugegeben. Am Ende der Reaktion kann der Katalysator durch Zugabe von Säure (beispielsweise Essigsäure oder Phosphorsäure) neutralisiert und bei Bedarf abfiltriert werden. Mittels KOH-Katalyse hergestellte Alkoxyate weisen in der Regel relativ breite Molekulargewichtsverteilungen auf.

Die Alkoxylierung der Alkohole R-OH kann aber auch mittels anderer Methoden vorgenommen werden, welche zu engeren Molekulargewichtsverteilungen führen als bei der basenkatalysierten Synthese. Hierzu können beispielsweise Doppelhydroxidtone, wie in DE 4325237 A1 beschrieben, eingesetzt werden. Die Alkoxylierung erfolgt besonders bevorzugt unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren). Geeignete DMC-Katalysatoren sind beispielsweise in der DE 10243361 A1, insbesondere in den Abschnitten [0029] bis [0041] sowie der dort zitierten Literatur, offenbart. Beispielsweise können Katalysatoren des Zn-Co-Typs eingesetzt werden. Zur Durchführung der Reaktion wird der Alkohol R-OH mit dem Katalysator versetzt, die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt. Es werden üblicherweise nicht mehr als 250 ppm Katalysator bezüglich der Mischung eingesetzt. Aufgrund dieser geringen Menge kann der Katalysator im Produkt verbleiben.

Die Alkoxyate der allgemeinen Formel (I) können weiterhin auch durch säurekatalysierte Alkoxylierung hergestellt werden. Bei den Säuren kann es sich um Brönstedt- oder Lewissäuren handeln. Zur Durchführung der Reaktion kann der Alkohol R-OH mit dem Katalysator versetzt werden und die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Am Ende der Reaktion kann der Katalysator durch Zugabe einer Base, beispielsweise KOH oder NaOH neutralisiert und bei Bedarf abfiltriert werden.

Die Herstellung der Tenside (A) der allgemeinen Formel (II) kann zunächst entsprechend der oben beschriebenen Prozedur, ausgehend von Alkoholen R¹-OH, erfolgen. Die Überführung der jeweiligen Alkoxyate in die entsprechenden Sulfate, Sulfonate beziehungsweise Carboxylate kann beispielsweise gemäß den in WO 2009/124922 beschriebenen Methoden erfolgen.

Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis des mindestens einen Tensids (A) zu dem mindestens einen Tensid (B) der Formel (I) in der erfindungsgemäßen Tensidmischung im Bereich von 51 : 49 bis 95 : 5, mehr bevorzugt von 60 : 40 bis 90 : 10, weiterhin mehr bevorzugt von 70 : 30 bis 80 : 20. Auch bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis des mindesten einen Tensids (A) zu dem mindestens einen Tensid (B) der Formel (I) in der erfindungsgemäßen Tensidmischung im Bereich von 85 : 15 bis 90 : 10.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Tensidmischung 51 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids (A) und 5 bis 49 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids B der allgemeinen Formel (I), wobei die Gewichtsangaben auf die gesamte Tensidmischung bezogen sind. Auch bevorzugt enthält die erfin-

5 dungsgemäße Tensidmischung 85 bis 90 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids (A) und 10 bis 15 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids B der allgemeinen Formel (I), wobei die Gewichtsangaben auf die gesamte Tensidmischung bezogen sind. In einer bevorzugten Ausführungsform ergibt die Summe der Gewichtsanteile des mindestens einen Tensids (A) und des mindestens einen Tensids (B) der allgemeinen Formel (I) 100 Gew.-%.

10 Die erfindungsgemäße Tensidmischung kann bevorzugt zum Tensidfluten von Lagerstätten eingesetzt werden. Sie eignet sich insbesondere zum Winsor Typ III Mikroemulsionsfluten (Fluten im Winsor III-Bereich beziehungsweise im Existenzgebiet der bikontinuierlichen Mikroemulsionsphase). Die Technik des Mikroemulsionsflutens wurde bereits eingangs ausführlich beschrieben.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erdölförderung wird eine geeignete wässrige Formulierung der Tensidmischung, enthaltend mindestens ein Tensid (A) und mindestens ein Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) durch mindestens eine Injektionsbohrung in die Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen. Mit dem Begriff „Rohöl“ ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich nicht phasenreines Öl gemeint, sondern gemeint sind die üblichen Rohöl-Wasser-Emulsionen. In der Regel wird eine Lagerstätte mit mehreren Injektionsbohrungen und mit mehreren Produktionsbohrungen versehen.

20 Die Hauptwirkung der Tenside liegt in der Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl – wünschenswerterweise auf Werte deutlich $< 0,1$ mN/m. Im Anschluss an das Einpressen der Tensidformulierung, dem so genannten „Tensidfluten“ beziehungsweise bevorzugt das Winsor Typ III „Mikroemulsionsfluten“, kann zur Aufrechterhaltung des Drucks Wasser in die Formation injiziert werden („Wasserfluten“) oder bevorzugt eine höher viskose wässrige Lösung eines stark verdickend wirkenden Polymers („Polymerfluten“). Es sind aber auch Techniken bekannt, nach denen man die Tenside zunächst einmal auf die Formation einwirken lässt. Eine weitere bekannte Technik ist die Injektion einer Lösung aus Tensiden und verdickend wirkenden Polymeren gefolgt von einer Lösung aus verdickend wirkendem Polymer. Dem Fachmann sind Einzelheiten zur technischen Durchführung des „Tensidflutens“, „Wasserflutens“ und des „Polymerflutens“ bekannt und er wendet je nach Art der Lagerstätte eine entsprechende Technik an.

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren wird eine wässrige Tensidformulierung, welche die erfindungsgemäße Tensidmischung enthält, eingesetzt. Neben Wasser können die erfindungsgemäßen Formulierungen optional auch noch mit Wasser mischbare oder zumindest in Wasser dispergierbare organische oder sonstige Mittel enthalten. Derartige Zusätze dienen insbesondere zur Stabilisierung der Tensidlösung während der Lagerung beziehungsweise des Transports zum Ölfeld. Die Menge derartiger zusätzlicher Lösungsmittel sollte aber im Regelfall 50 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% nicht überschreiten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ausschließlich Wasser zum Formulieren verwendet. Beispiele mit Wasser mischbarer Lösungsmittel umfassen insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol und Propa-

nol, Butanol, sek-Butanol, Pentanol, Butylethylenglykol, Butyldiethylenglykol oder Butyltriethylenglykol.

5 Daneben kann die Tensidformulierung auch noch weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise C₄- bis C₈-Alkohole und/oder basische Salze (sogenanntes „alkali surfactant flooding“). Mit derartigen Zusätzen kann beispielsweise die Retention in der Formation reduziert werden. Das Mengenverhältnis der Alkohole bezüglich der eingesetzten Gesamt-Tensidmenge beträgt in der Regel mindestens 1:1 – es kann jedoch auch ein deutlicher Überschuss an Alkohol verwendet werden.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wässrige Tensidformulierung mindestens ein basisches Salz. Dabei ist das mindestens eine basische Salz bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydroxid und Silicaten.

15 Die Menge an basischen Salzen beträgt typischerweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wässrige Tensidformulierung.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem mindestens einen basischen Salz mindestens ein Chelatbildner (beispielsweise EDTA) zugesetzt – typischerweise 0,03 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wässrige Tensidformulierung.

25 Die wässrige Tensidformulierung gemäß der Erfindung kann in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weiterhin mindestens ein auf Acrylamid-basiertes Homopolymer oder Copolymer enthalten. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang insbesondere Acrylamid und Methacrylamid sowie Derivate davon, wie beispielsweise N-Methyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethyl(meth)acrylamid sowie N-Methylolacrylamid.

30 In diesem Zusammenhang sind weiterhin Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, N-(Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren oder (Meth)acryloyloxyalkylphosphonsäuren zu nennen.

35 Die oben genannten Verbindungen können selbstverständlich nicht nur in der dargestellten Säureform eingesetzt werden, sondern auch in Form entsprechender Salze.

40 Die erfindungsgemäße Tensidformulierung kann neben der Tensidmischung, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid (A) und mindestens eine nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) noch weitere Tenside enthalten. Bei diesen weiteren Tensiden kann es sich insbesondere auch um oligomere oder polymere Tenside handeln. Mit derartigen polymeren Co-Tensiden lässt sich vorteilhaft die zur Bildung einer Mikroemulsion notwendige Menge an Tensiden reduzieren. Derartige polymere Co-Tenside werden daher auch als „Mikroemulsions-

booster“ bezeichnet. Beispiele derartiger polymerer Tenside umfassen amphiphile Block-Copolymere, die mindestens einen hydrophilen und mindestens einen hydrophoben Block umfassen. Beispiele umfassen Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Block-Copolymere, Polyisobuten-Polyethylenoxid-Block-Copolymere sowie Kammpolymere mit Polyethylenoxid-Seitenketten und einer hydrophoben Hauptkette, wobei die Hauptkette bevorzugt im Wesentlichen Olefine oder (Meth)acrylate als Baueinheiten umfasst. Der Begriff „Polyethylenoxid“ soll hierbei jeweils Propylenoxideinheiten umfassende Polyethylenoxidblöcke gemäß obiger Definition einschließen. Nähere Einzelheiten zu derartigen Tensiden sind in WO 2006/131541 A1 offenbart.

Erfindungsgemäß beträgt der Anteil der Tensidmischung, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid (A) und mindestens eine nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I), mindestens 30 Gew.-% bezüglich des Anteils aller vorhandenen Tenside, also den Tensiden (A) und (B) sowie optional vorhandenen Tensiden. Bevorzugt beträgt der Anteil mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%

Die Lagerstätten, in denen das erfindungsgemäße Verfahren angewendet wird, weisen in der Regel eine Temperatur von mindestens 10°C, beispielsweise von 10 bis 150°C, bevorzugt von 15 bis 120°C auf. Die Gesamtkonzentration aller Tenside zusammen beträgt 0,05 bis 5 Gew.-% bezüglich der Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung, bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Der Fachmann trifft, je nach den gewünschten Eigenschaften, insbesondere je nach den Verhältnissen in der Erdölformation, eine geeignete Auswahl. Für den Fachmann ist hierbei klar, dass sich die Konzentration der Tenside nach dem Injizieren in die Formation ändern kann, weil sich die Formulierung mit Formationswasser vermischen kann oder Tenside auch an festen Oberflächen der Formation absorbieren können. Es ist der große Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Tensidmischung, dass sie zu einer besonders starken Erniedrigung der Grenzflächenspannung führt.

Es ist selbstverständlich möglich und auch empfehlenswert, zunächst ein Konzentrat herzustellen, das erst vor Ort auf die gewünschte Konzentration zum Injizieren in die Formation verdünnt wird.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die erfindungsgemäße Tensidmischung, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid (A) und mindestens eine nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) für das erfindungsgemäße Verfahren in Form eines wässrigen Konzentrats enthaltend nicht mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der Tensidmischung, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, bereitgestellt.

Dementsprechend betrifft ein weiterer Aspekt der Erfindung ein wässriges Konzentrat der erfindungsgemäßen Tensidmischung, umfassend mindestens ein Tensid (A) und mindestens ein Tensid (B) der allgemeinen Formel (I).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Konzentrat nicht mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der Tensidmischung, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats.

5 Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Tensid (A) zu Tensid (B) in dem Konzentrat im Bereich von 51 : 49 bis 95 : 5.

Das erfindungsgemäße Konzentrat kann am Einsatzort mit den weiteren Komponenten der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Tensidformulierung vermischt und auf die gewünschte Endkonzentration der Tensidmischung, enthaltend mindestens ein Tensid (A) und mindestens ein Tensid (B) der Formel (I), eingestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das mindestens eine nichtionische Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) für das erfindungsgemäße Verfahren in Form eines wässrigen Konzentrats enthaltend nicht mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% mindestens eines Tensids (B), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, bereitgestellt.

20 Dementsprechend betrifft ein weiterer Aspekt der Erfindung ein wässriges Konzentrat, enthaltend nicht mehr als 20 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids (B) der allgemeinen Formel (I)

25
$$\text{R-O-(EO)}_x\text{-(PO)}_y\text{-(EO)}_z\text{-H (I),}$$

wobei

R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 36 Kohlenstoffatomen steht;

EO für Ethylenoxy; und

PO für Propylenoxy steht;

x für eine Zahl von 5 bis 25;

y für eine Zahl von 1 bis 9; und

35 z für eine Zahl von $(x - 4)$ bis $(x + 4)$ steht, jedoch mindestens 5 und höchstens 25 ist;

wobei die Summe aus $x + y + z$ für eine Zahl von 11 bis 49 steht, und wobei die Einheiten $(\text{EO})_x$, $(\text{PO})_y$ und $(\text{EO})_z$ blockweise in der in Formel (I) angegebenen Reihenfolge angeordnet sind.

40 Dabei gelten für das mindestens eine Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren genannten bevorzugten Ausführungsformen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Konzentrat keine weiteren Komponenten neben Wasser und dem mindestens einem Tensid (B) der allgemeinen Formel (I). Bei dem Wasser kann es sich um Wasser mit weniger als 1 Gew.-% Salzgehalt, Leitungswasser oder vollentsalztes Wasser handeln.

5 Es hat sich gezeigt, dass bereits durch die Zugabe von geringen Mengen von nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser zu dem mindestens einen Tensid (B) der Formel (I) ein kältestabiles, flüssiges Konzentrat erhalten wird, welches in einer bevorzugten Ausführungsform einen Schmelzpunkt von unter 4°C aufweist. Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Konzentrat, umfassend Wasser
10 und das mindestens einem Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) bei einer Temperatur von 4 °C eine Viskosität von weniger als 3000 mPas, bevorzugt weniger als 2600 mPas und besonders bevorzugt von weniger als 2000 mPas auf.

15 Das erfindungsgemäße Konzentrat kann am Einsatzort mit den weiteren Komponenten der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Tensidformulierung vermischt und auf die gewünschte Endkonzentration des mindestens einen Tensids (B) der Formel (I) eingestellt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren.

20

Beispiele

Teil I: Synthese der verwendeten Tenside

25 Die Herstellung der iC_{17} -Alkylalkoxylate mit einem Verzweigungsgrad von 3,1 kann analog der in der WO 2009/124922 A1 beschriebenen Prozedur erfolgen. Der Rest iC_{17} steht für den verzweigten Alkylrest $iC_{17}H_{35}$. Der daraus abgeleitete iC_{17} -Alkohol ist ein primärer Alkohol.

Synthesebeispiel 1: $iC_{17} - O - 9 EO - 2 PO - 9 EO - H$

30 In einem 2l Autoklaven mit Rührer wurde iC_{17} -Alkohol (301,1 g, 1,18 mol, 1,0 eq) mit 5,48 g einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH (Kaliumhydroxid) enthält, versetzt. Dabei betrug die Menge an KOH 0,2 Gew.-% des herzustellenden Produktes. Unter Rühren wurde die Mischung bei 100°C und 20 mbar für 2 h entwässert. Anschließend wurde dreimal mit N_2 gespült, ein Vordruck von circa 1,3 bar N_2 eingestellt und die Temperatur auf 130°C erhöht. Es
35 wurde wieder auf 1,3 bar absolut entspannt. Das Ethylenoxid (465,8 g, 10,6 mol, 9 eq) wurde bei 125°C-135°C bis 3 bar absolut zudosiert. Anschließend wurde 0,5 h bei 130°C nachgerührt und auf 1,3 bar absolut entspannt. Das Propylenoxid (136,4 g, 2,35 mol, 2,0 eq) wurde bei 125-135°C bis 3 bar absolut zudosiert und 2 h bei 130°C nachreagiert. Es wurde wieder auf 1,3 bar absolut entspannt. Das Ethylenoxid (465,8 g, 10,6 mol, 9 eq) wurde bei 125°C-135°C bis 3 bar
40 absolut zudosiert. Anschließend wurde 0,5 h bei 130°C nachgerührt. Es wurde mit N_2 gespült, auf 80°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das basische Rohprodukt wurde mit Hilfe von Essigsäure neutralisiert.

Alternativ kann die Neutralisierung auch mit handelsüblichen Magnesium-Silikaten erfolgen, welche anschließend abfiltriert werden.

Das helle Produkt wurde mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in CDCl_3 , einer Gel-Permeations-Chromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute (1362 g, 99%) ermittelt. Die Analyse bestätigte die gewünschte Struktur $\text{iC}_{17} - \text{O} - 9 \text{EO} - 2 \text{PO} - 9 \text{EO} - \text{H}$.

Synthesebeispiel 2: $\text{iC}_{17} - \text{O} - 18 \text{EO} - 2 \text{PO} - \text{H}$

In einem 2l Autoklaven mit Rührer wurde iC_{17} -Alkohol (256,1 g, 1,00 mol, 1,0 eq) mit 4,67 g einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH enthält, versetzt. Dabei betrug die Menge an KOH 0,2 Gew.-% des herzustellenden Produktes. Unter Rühren wurde die Mischung bei 100°C und 20 mbar für 2 h entwässert. Anschließend wurde dreimal mit N_2 gespült, ein Vordruck von circa 1,3 bar N_2 eingestellt und die Temperatur auf 140°C erhöht. Es wurde wieder auf 1,3 bar absolut entspannt. Das Ethylenoxid (796,0 g, 18,1 mol, 18 eq) wurde bei $135\text{-}145^\circ\text{C}$ bis 3 bar absolut zudosiert. Anschließend wurde 0,5 h bei 140°C nachgerührt und auf 1,3 bar absolut entspannt. Das Propylenoxid (116,1 g, 2,00 mol, 2,0 eq) wurde bei $135\text{-}145^\circ\text{C}$ bis 3 bar absolut zudosiert und 2 h bei 140°C nachreagiert. Anschließend wurde mit N_2 gespült, auf 80°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das basische Rohprodukt wurde mit Hilfe von Essigsäure neutralisiert.

Alternativ kann die Neutralisierung auch mit handelsüblichen Magnesium-Silikaten erfolgen, welche anschließend abfiltriert werden.

Das helle Produkt wurde mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in CDCl_3 , einer Gel-Permeations-Chromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute (1156 g, 99%) ermittelt. Die Analyse bestätigte die gewünschte Struktur $\text{iC}_{17} - \text{O} - 18 \text{EO} - 2 \text{PO} - \text{H}$.

Synthesebeispiel 3: $\text{iC}_{17} - \text{O} - 2 \text{PO} - 18 \text{EO} - \text{H}$

In einem 2l Autoklaven mit Rührer wurde iC_{17} -Alkohol (219,5 g, 0,86 mol, 1,0 eq) mit 4,0 g einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH enthält, versetzt. Dabei betrug die Menge an KOH 0,2 Gew.-% des herzustellenden Produktes. Unter Rühren wurde die Mischung bei 100°C und 20 mbar für 2 h entwässert. Anschließend wurde dreimal mit N_2 gespült, ein Vordruck von circa 1,3 bar N_2 eingestellt und die Temperatur auf 140°C erhöht. Das Propylenoxid (99,5 g, 1,71 mol, 2,0 eq) wurde bei $135\text{-}145^\circ\text{C}$ bis 3 bar absolut zudosiert und 2 h bei 140°C nachreagiert. Es wurde auf 1,3 bar absolut entspannt. Das Ethylenoxid (679,1 g, 15,4 mol, 18 eq) wurde bei $135^\circ\text{C}\text{-}145^\circ\text{C}$ bis 3 bar absolut zudosiert. Anschließend wurde 0,5 h bei 140°C nachgerührt, mit N_2 gespült, auf 80°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das basische Rohprodukt wurde mit Hilfe von Essigsäure neutralisiert.

Alternativ kann die Neutralisierung auch mit handelsüblichen Magnesium-Silikaten erfolgen, welche anschließend abfiltriert werden.

Das helle Produkt wurde mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in CDCl_3 , einer Gel-Permeations-Chromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute (990 g, 99%) ermittelt. Die Analyse bestätigte die gewünschte Struktur $i\text{C}_{17} - \text{O} - 2 \text{ PO} - 18 \text{ EO} - \text{H}$.

Synthesebeispiel 4: $i\text{C}_{17} - \text{O} - 18 \text{ EO} - \text{H}$

In einem 2l Autoklaven mit Rührer wurde $i\text{C}_{17}$ -Alkohol (256,5 g, 1,00 mol, 1,0 eq) mit 4,19 g einer wässrigen KOH-Lösung, die 50 Gew.-% KOH enthält, versetzt. Dabei betrug die Menge an KOH 0,2 Gew.-% des herzustellenden Produktes. Unter Rühren wurde die Mischung bei 100°C und 20 mbar für 2 h entwässert. Anschließend wurde dreimal mit N_2 gespült, ein Vordruck von circa 1,3 bar N_2 eingestellt und die Temperatur auf 120°C erhöht. Das Ethylenoxid (792 g, 18,0 mol, 18 eq) wurde bei $125\text{-}135^\circ\text{C}$ bis 3 bar absolut zudosiert. Anschließend wurde 0,5 h bei $125\text{-}135^\circ\text{C}$ nachgerührt, mit N_2 gespült, auf 80°C abgekühlt und der Reaktor entleert. Das basische Rohprodukt wurde mit Hilfe von Essigsäure neutralisiert.

Alternativ kann die Neutralisierung auch mit handelsüblichen Magnesium-Silikaten erfolgen, welche anschließend abfiltriert werden.

Das helle Produkt wurde mit Hilfe eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in CDCl_3 , einer Gel-Permeations-Chromatographie sowie einer OH-Zahl-Bestimmung charakterisiert und die Ausbeute (1039 g, 99%) ermittelt. Die Analyse bestätigte die gewünschte Struktur $i\text{C}_{17} - \text{O} - 18 \text{ EO} - \text{H}$.

Teil II: Anwendungstechnische Versuche

A) Messung der Trübungspunkte

Es wurden Trübungspunkte der Tenside in salzhaltigem Wasser gemessen. Dazu wurde 1 g Tensid in 100 g einer 10%-igen NaCl-Lösung gelöst und erwärmt bis eine Trübung eintrat. Man ließ langsam abkühlen und notierte die Temperatur, bei der die Lösung wieder klar wurde (Trübungspunkt Verfahren C nach EN 1890).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Tensid	Trübungspunkt 1% Tensid in 10%iger NaCl [°C]
1	$i\text{C}_{17} - \text{O} - 9 \text{ EO} - 2 \text{ PO} - 9 \text{ EO} - \text{H}$	58
V2	$i\text{C}_{17} - \text{O} - 18 \text{ EO} - 2 \text{ PO} - \text{H}$	53
V3	$i\text{C}_{17} - \text{O} - 2 \text{ PO} - 18 \text{ EO} - \text{H}$	63
V4	$i\text{C}_{17} - \text{O} - 18 \text{ EO} - \text{H}$	67

Der Trübungspunkt gibt bei Alkylalkoxylaten an, ab welcher Temperatur sie in Wasser beziehungsweise Salzwasser nicht mehr gelöst sind. Beträgt der Trübungspunkt eines Alkylalkoxylates bestimmter Konzentration in Wasser eine bestimmte Temperatur, so ist das Tensid unterhalb dieser Temperatur klar gelöst, während es darüber als zweite Phase separiert. Würde man eine solche Lösung bei Temperaturen, welche über dem Trübungspunkt liegen, injizieren, so würde sich das Tensid während des Flutprozesses von der restlichen injizierten Flüssigkeit abtrennen und gegebenenfalls die Poren des Gesteins verstopfen.

Eine Erhöhung des Salzgehaltes im Wasser führt zu einer Absenkung des Trübungspunktes. Dem könnte beispielsweise durch Verwendung von Alkylethoxylaten mit einem höheren Ethoxylierungsgrad begegnet werden, da sich der Trübungspunkt eines Alkylethoxylate generell mit steigender Anzahl an Ethylenoxy-Einheiten im Tensid erhöht. Diese weisen jedoch einen vergleichsweise hohen und, wie unter Punkt B) noch erläutert wird, nachteiligen Schmelzpunkt auf.

Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, weist das erfindungsgemäße Tensid (Beispiel 1) einen Trübungspunkt von 58°C auf, welcher höher liegt als der Trübungspunkt der Vergleichsverbindung in Vergleichsbeispiel V2 (53°C). Wie man sieht, hat die Position des PO-(Propylenoxy)-Blockes überraschenderweise eine Auswirkung auf den Trübungspunkt. Der Trübungspunkt der entsprechenden PO-freien Vergleichsverbindung in Vergleichsbeispiel V4 ist naturgemäß am höchsten. Jedoch ist es unerwartet, dass der Trübungspunkt in Beispiel 1 höher ist als der Trübungspunkt in Vergleichsbeispiel V2. Im Vergleichsbeispiel V3 wurde zwar ein höherer Trübungspunkt als für die Verbindung in Beispiel 1 erhalten. Wie jedoch in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, weist dieses Tensid (V3) einen hohen Schmelzpunkt sowie eine geringe Lagerstabilität bei niedrigen Temperaturen auf, was zu nachteiligen Anwendungseigenschaften, insbesondere bei niedrigen Temperaturen führt.

B) Messung der Schmelzpunkte

Es wurde der Schmelzpunkt der Verbindungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Beispiel	Tensid	Schmelzbereich [°C]
1	iC ₁₇ - O - 9 EO - 2 PO - 9 EO - H	9 - 14
V2	iC ₁₇ - O - 18 EO - 2 PO - H	> 21
V3	iC ₁₇ - O - 2 PO - 18 EO - H	> 21
V4	iC ₁₇ - O - 18 EO - H	> 25

Alkylethoxylate, welche einen Schmelzpunkt von über 15°C aufweisen sind in ihrer Handhabung nachteilig, da sie in beheizbaren Transportgefäßen zum Einsatzort transportiert werden oder am Einsatzort wieder aufgeschmolzen werden müssen, was einen hohem Zeit- und Energieaufwand verursacht. Beispielsweise würde das Aufschmelzen eines Gefäßes mit einer Tonne Inhalt mehrere Wochen dauern. Dieser Prozess könnte durch Anwenden von höheren Tempe-

raturen von beispielsweise 150°C beschleunigt werden, dies würde jedoch zu Lasten des Alkylalkoxyates sowie dessen Verpackungsmaterials gehen.

Wie jedoch in Tabelle 2 zu sehen ist, weist die erfindungsgemäße Verbindung (Beispiel 1) mit 9 bis 14°C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt beziehungsweise niedrigeren Schmelzbereich als die Verbindungen in den Vergleichsbeispielen V2, V3 und V4 auf. Auch hier sieht man wieder den überraschenden Einfluss der Position des PO-Blockes und seine Auswirkung auf den Schmelzpunkt beziehungsweise den Schmelzbereich. Die Verbindungen in den Vergleichsbeispielen V2 und V3 sind deutlich höher schmelzend als die Verbindung in Beispiel 1: bei Zimmertemperatur (20°C) ist die Verbindung in Beispiel 1 flüssig, während die Verbindungen aus den Vergleichsbeispielen V2 und V3 wachsartig bis fest sind. Das Alkylethoxyat in Vergleichsbeispiel V4 liegt auch bei 25 °C immer noch in festem Zustand vor.

C) Verhalten wässriger Konzentrate

Weiterhin wurde das Verhalten wässriger Konzentrate der Verbindungen untersucht. Zwischen 40 und 80 % Wirkstoffgehalt bildeten sich Gelphasen aus. Es wurden Wassermengen von maximal 20 Gew.-% bezüglich des Alkoxyates zugesetzt und die erhaltenen Konzentrate hinsichtlich Viskosität und Verhalten bei niedriger Temperatur untersucht. Die Verbindungen wurden eine Woche bei der jeweiligen Temperatur gelagert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Beispiel	Tensid in Wasser [%]	Verhalten bei 4 °C	Verhalten bei 20 °C
1	85%ig iC ₁₇ – O – 9 EO – 2 PO – 9 EO – H	klare Flüssigkeit, circa 2500 mPas	klare Flüssigkeit, circa 580 mPas
2	90%ig iC ₁₇ – O – 9 EO – 2 PO – 9 EO – H	klare Flüssigkeit, circa 1900 mPas	klare Flüssigkeit, circa 470 mPas
V3	85%ig iC ₁₇ – O – 2 PO – 18 EO – H	fest nach 1 Woche	klare Flüssigkeit, circa 600 mPas
V4	90%ig iC ₁₇ – O – 2 PO – 18 EO – H	fest nach 1 Woche	klare Flüssigkeit, circa 4800 mPas
V5	85%ig iC ₁₇ – O – 18 EO – 2 PO – H	fest nach 1 Woche	klare Flüssigkeit, circa 600 mPas
V6	90%ig iC ₁₇ – O – 18 EO – 2 PO – H	fest nach 1 Woche	klare Flüssigkeit circa 600–700 mPas
V7	85%ig iC ₁₇ – O – 18 EO – H	trübe Flüssigkeit mit Phasenseparation, beginnt fest zu werden	Flüssigkeit, circa 650 mPas, geringer Niederschlag nach 1 Woche
V8	90%ig iC ₁₇ – O – 18 EO – H	trübe Flüssigkeit mit Phasenseparation, beginnt fest zu werden	Flüssigkeit mit Niederschlag nach 1 Woche

Für die Lagerung und den Transport eines Alkylalkoxyates ist es vorteilhaft, wenn der Schmelzpunkt eines Konzentrates davon bei unter 4°C liegt. Dies erleichtert den Transport in kalten o-

der gemäßigten Klimazonen, sowie bei Temperaturen, wie sie im Frühling oder Herbst herrschen bzw. beim Einsatz bei der Off-Shore-Förderung, da der bereits unter Punkt B) aufgeführte hohen Zeit- und Energieaufwand zum Aufschmelzen des Konzentrates vermieden werden kann.

5

Es ist weiterhin von Vorteil, wenn das Tensidkonzentrat einen hohen Aktivanteil aufweist um einen erhöhten Energieverbrauch beim Transport zum Einsatzort und die damit verbundenen erhöhten Transportkosten zu vermeiden. Das Konzentrat sollte dabei eine Viskosität von weniger als 3000 mPas aufweisen, um pumpfähig zu sein.

10

Wie aus Tabelle 3 an den Beispielen 1 und 2 ersichtlich ist, erhält man mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bereits durch die Zugabe von geringen Mengen Wasser (15 beziehungsweise 10 Gew.-%) bei 20°C klare, stabile Konzentrate, welche überraschenderweise auch bei niedrigen Temperaturen von 4°C klar und stabil blieben. Im Gegensatz dazu werden bei einer anderen Anordnung des PO-Blockes (wie in den Vergleichsbeispielen V3 bis V6 dargestellt) die Konzentrate bei niedrigen Temperaturen von 4°C fest. Die Vergleichsbeispiele V7 und V8 zeigen weiterhin, dass ein entsprechendes Alkylethoxylat durch Zugabe von geringen Mengen Wasser keine stabilen Konzentrate liefert.

15

Die Viskositäten in Beispiel 1 und 2 sind im akzeptablen Bereich und erlauben ein Verpumpen sowohl bei Temperaturen von mehr als 20°C als auch insbesondere bei Temperaturen von unter 4 bis 20°C.

20

D) IFT Messungen

Zusätzlich wurden folgende Untersuchungen am Beispiel einer Lagerstätte mit schwerem Öl durchgeführt:

25

- das Rohöl weist ungefähr 16°API auf
- die Lagerstättentemperatur liegt bei circa 20°C
- und das Reservoirwasser weist circa 16100 ppm TDS (total dissolved salt) auf.

30

Zu einer Lösung enthaltend 12000 ppm NaCl und 4100 ppm NaHCO₃ wurden 0,25% Na₂CO₃, 0,1% Alkylethersulfat (C₁₆C₁₈ – O – 7 PO – 0,1 EO – SO₃⁻ Na⁺), und eine variable Menge des jeweiligen Alkylalkoxylates gegeben. Die gesamte Tensidkonzentration sowie die Menge an Na₂CO₃ beziehen sich auf die Aktivsubstanz und sind in Gewichtsprozent der wässrigen Phase angegeben. C₁₆C₁₈ steht hierbei für einen linearen, gesättigten Alkylrest bestehend aus C₁₆H₃₃ sowie C₁₈H₃₇. Der daraus abgeleitete C₁₆C₁₈-Alkohol ist ein primärer Alkohol.

35

Es werden Grenzflächenspannungen von Rohöl in Gegenwart der Tensidlösung bei 20°C per spinning-drop-Verfahren an einem SVT20 der Firma DataPhysics bestimmt. Dazu wird ein Öltropfen in eine mit saliner Tensidlösung gefüllter Kapillare bei 20°C injiziert und die Ausdehnung des Tropfens bei circa 4500 Umdrehungen pro Minute beobachtet und die zeitliche Entwicklung der Grenzflächenspannung notiert. Die Grenzflächenspannung IFT (oder s_{II}) errechnet sich dabei - wie von Hans-Dieter Dörfler in „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“ Sprin-

40

ger Verlag Berlin Heidelberg 2002 beschrieben - nach folgender Formel aus dem Zylinder-
durchmesser d_z , der Drehzahl w , und der Dichtedifferenz:

$$(d_1-d_2): s_{||} = 0,25 \cdot d_z^3 \cdot w^2 \cdot (d_1-d_2)$$

5

Die Versuchsergebnisse zur Löslichkeit und zur Grenzflächenspannung nach 30 Minuten sind
in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

10

Bei- spiel	Tensidformulierung	Na ₂ CO ₃	NaCl + NaHCO ₃	IFT [mN/m]	Löslichkeit im binären System bei 20 °C
1	0,1% C ₁₆ C ₁₈ -O-7 PO-0,1 EO-SO ₃ ⁻ Na ⁺ , 0,0125% iC ₁₇ -O-9 EO-2 PO-9 EO-H	0,25%	1,2% + 0,41%	0,0057	klar
V2	0,1% C ₁₆ C ₁₈ -O-7 PO-0,1 EO-SO ₃ ⁻ Na ⁺ , 0,0125% iC ₁₇ -O-18 EO-2 PO-H	0,25%	1,2% + 0,41%	0,0088	klar
V3	0,1% C ₁₆ C ₁₈ -O-7 PO-0,1 EO-SO ₃ ⁻ Na ⁺ , 0,0125% iC ₁₇ -O-2 PO-18 EO-H	0,25%	1,2% + 0,41%	0,0083	klar

15

Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, liefert eine erfindungsgemäße Verbindung in Beispiel 1 mit
0,0057 mN/m eine äußerst niedrige Grenzflächenspannung. Diese ist nochmals niedriger als in
den Vergleichsbeispielen V2 und V3, in denen jeweils ein Tensid mit anderer Anordnung der
Propylenoxy-Gruppen unter identischen Bedingungen getestet wurde. Man sieht einen überras-
schenden Einfluss der Position des PO-Blockes durch die Auswirkung auf die Grenzflächen-
spannung.

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens, bei dem eine wässrige Tensidformulierung umfassend eine Tensidmischung zwecks Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser auf $< 0,1$ mN/m, durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischung

- 10 a) mindestens ein anionisches Tensid (A), umfassend mindestens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat, Sulfonat und Carboxylat; und
 b) mindestens ein nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I)

15



enthält,

wobei

20 R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 36 Kohlenstoffatomen steht;

EO für Ethylenoxy; und

PO für Propylenoxy steht;

25 x für eine Zahl von 5 bis 25;

y für eine Zahl von 1 bis 9; und

z für eine Zahl von $(x - 4)$ bis $(x + 4)$ steht, jedoch mindestens 5 und höchstens 25 ist;

30 wobei die Summe aus $x + y + z$ für eine Zahl von 11 bis 49 steht; und wobei die Einheiten $(\text{EO})_x$, $(\text{PO})_y$ und $(\text{EO})_z$ blockweise in der in Formel (I) angegebenen Reihenfolge angeordnet sind.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

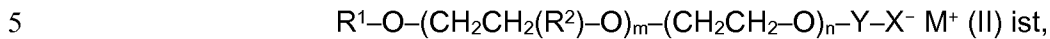
35 R für einen verzweigten, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

40 R für einen verzweigten, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit einem mittleren Verzweigungsgrad von 0,9 bis 3,9 steht.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass y für eine Zahl von 1 bis 3 steht, und die Summe aus $x + y + z$ eine Zahl von 11 bis 25 ergibt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Tensid (A) ein Tensid der allgemeinen Formel (II)



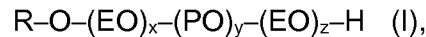
wobei

- R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen steht;
- 10 R² unabhängig voneinander für einen linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht;
- m für eine Zahl von 0 bis 99 steht;
- n für eine Zahl von 0 bis 99 steht;
- X⁻ für eine -SO₃⁻- oder -CH₂CO₂⁻-Gruppe steht;
- 15 Y für eine Einfachbindung oder eine zweiwertige, verknüpfende Gruppe -(C₁H₂)_l- steht, wobei l eine natürliche Zahl von 1 bis 5 ist; und
- M⁺ für ein Kation steht;

wobei die Summe aus m + n für eine Zahl von 3 bis 99 steht und wobei die Einheiten
20 -(CH₂CH(R²)-O)- und -(CH₂CH₂-O)- statistisch verteilt, alternierend oder in Form zweier, dreier, vierer Blöcke oder von mehr als vier Blöcken in beliebiger Reihenfolge vorliegen können.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das
25 mindestens eine anionische Tensid (A) ein Alkylbenzolsulfonat ist, wobei der Alkylrest 10 bis 30 Kohlenstoffatome aufweist; oder ein Olefinsulfonat mit 12 bis 28 Kohlenstoffatome ist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Ge-
30 wichtsverhältnis des mindestens einen Tensids (A) zu dem mindesten einen Tensid (B) im Bereich von 51 : 49 bis 95 : 5 liegt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das min-
35 destens eine nichtionische Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) in Form eines wässrigen Konzentrats enthaltend nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-% mindestens eines Tensids (B), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, bereit gestellt wird.
9. Tensidmischung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 angegeben.
- 40 10. Wässrige Tensidformulierung, enthaltend eine Tensidmischung gemäß Anspruch 9.

11. Tensidformulierung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtkonzentration aller Tenside zusammen 0,05 bis 5 Gew. % bezüglich der Gesamtmenge der wässrigen Tensidformulierung beträgt.
- 5 12. Tensidformulierung gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Tensidmischung, enthaltend mindestens ein Tensid (A) und mindestens ein Tensid (B) der allgemeinen Formel (I) mindestens 30 Gew.-% bezüglich des Anteils aller vorhandenen Tenside beträgt.
- 10 13. Nichtionisches Tensid (B) der allgemeinen Formel (I)



wobei

- 15 R für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 36 Kohlenstoffatomen steht;
- EO für Ethylenoxy; und
- PO für Propylenoxy steht;
- x für eine Zahl von 5 bis 25;
- 20 y für eine Zahl von 1 bis 9; und
- z für eine Zahl von (x - 4) bis (x + 4) steht, jedoch mindestens 5 und höchstens 25 ist;

wobei die Summe aus x + y + z für eine Zahl von 11 bis 49 steht, und wobei die Einheiten (EO)_x, (PO)_y und (EO)_z blockweise in der in Formel (I) angegebenen Reihenfolge angeordnet sind.

25

14. Wässriges Konzentrat, enthaltend nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-% einer Tensidmischung gemäß Anspruch 9, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, wobei das Gewichtsverhältnis von Tensid (A) zu Tensid (B) im Bereich von
- 30 51 : 49 bis 95 : 5 liegt.
15. Wässriges Konzentrat, enthaltend nicht mehr als 20 Gew.-% Wasser und mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, mindestens eines nichtionischen Tensids (B) der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 13.
- 35
16. Verwendung einer Tensidmischung gemäß Anspruch 9, einer Tensidformulierung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, eines nichtionischen Tensids gemäß Anspruch 13 oder eines Konzentrats gemäß Anspruch 14 oder 15 bei der Erdölförderung mittels Winsor Typ III Mikroemulsionsflutens.
- 40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/055428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K8/584 B01F17/00
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)
C09K B01F

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 practicable, 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.
A	EP 0 882 784 A1 (KAO CORP [JP]) 9 December 1998 (1998-12-09) claim 1; example 1 the whole document	13
A	----- DATABASE WPI Week 200125 1 January 2001 (2001-01-01) Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-238086 XP002740183, -& JP 2000 345191 A (KAO CORP) 12 December 2000 (2000-12-12) abstract citations refer to English machine translation; paragraphs [0008] - [0010]; claims 1,2 ----- -/--	13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "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
- "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
- "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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 May 2015	Date of mailing of the international search report 09/06/2015
--	--

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 Straub, Thomas
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/055428

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/124922 A1 (BASF SE [DE]; BITTNER CHRISTIAN [DE]; OETTER GUENTER [DE]; STEINBRENNE) 15 October 2009 (2009-10-15) cited in the application page 25, line 1 - page 7, line 37; claims 4, 18,21,23,28,29 the whole document	1-16
A	----- WO 2011/045205 A1 (BASF SE [DE]; BITTNER CHRISTIAN [DE]; OETTER GUENTER [DE]; TINSLEY JAC) 21 April 2011 (2011-04-21) claims 1,9 the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2015/055428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0882784	A1	09-12-1998	CN 1214723 A 21-04-1999
			DE 69716243 D1 14-11-2002
			DE 69716243 T2 11-09-2003
			EP 0882784 A1 09-12-1998
			ES 2183219 T3 16-03-2003
			JP 3672935 B2 20-07-2005
			TW 391981 B 01-06-2000
			WO 9824866 A1 11-06-1998

JP 2000345191	A	12-12-2000	JP 4166369 B2 15-10-2008
			JP 2000345191 A 12-12-2000

WO 2009124922	A1	15-10-2009	CA 2719153 A1 15-10-2009
			CN 102057013 A 11-05-2011
			EP 2274398 A1 19-01-2011
			US 2009264598 A1 22-10-2009
			US 2011247830 A1 13-10-2011
			WO 2009124922 A1 15-10-2009

WO 2011045205	A1	21-04-2011	AR 078629 A1 23-11-2011
			AU 2010305948 A1 24-05-2012
			CA 2777538 A1 21-04-2011
			CN 102712840 A 03-10-2012
			DK 2488600 T3 21-07-2014
			EA 201270533 A1 28-12-2012
			EC SP12011883 A 31-07-2012
			EP 2488600 A1 22-08-2012
			WO 2011045205 A1 21-04-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K8/584 B01F17/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09K B01F

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.
A	EP 0 882 784 A1 (KAO CORP [JP]) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Anspruch 1; Beispiel 1 das ganze Dokument	13
A	----- DATABASE WPI Week 200125 1. Januar 2001 (2001-01-01) Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-238086 XP002740183, -& JP 2000 345191 A (KAO CORP) 12. Dezember 2000 (2000-12-12) Zusammenfassung citations refer to English machine translation; Absätze [0008] - [0010]; Ansprüche 1,2 ----- -/--	13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

28. Mai 2015

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2015

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

Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/124922 A1 (BASF SE [DE]; BITTNER CHRISTIAN [DE]; OETTER GUENTER [DE]; STEINBRENNE) 15. Oktober 2009 (2009-10-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 25, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 37; Ansprüche 4, 18,21,23,28,29 das ganze Dokument	1-16
A	----- WO 2011/045205 A1 (BASF SE [DE]; BITTNER CHRISTIAN [DE]; OETTER GUENTER [DE]; TINSLEY JAC) 21. April 2011 (2011-04-21) Ansprüche 1,9 das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/055428

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0882784	A1	09-12-1998	CN 1214723 A 21-04-1999
			DE 69716243 D1 14-11-2002
			DE 69716243 T2 11-09-2003
			EP 0882784 A1 09-12-1998
			ES 2183219 T3 16-03-2003
			JP 3672935 B2 20-07-2005
			TW 391981 B 01-06-2000
			WO 9824866 A1 11-06-1998

JP 2000345191	A	12-12-2000	JP 4166369 B2 15-10-2008
			JP 2000345191 A 12-12-2000

WO 2009124922	A1	15-10-2009	CA 2719153 A1 15-10-2009
			CN 102057013 A 11-05-2011
			EP 2274398 A1 19-01-2011
			US 2009264598 A1 22-10-2009
			US 2011247830 A1 13-10-2011
			WO 2009124922 A1 15-10-2009

WO 2011045205	A1	21-04-2011	AR 078629 A1 23-11-2011
			AU 2010305948 A1 24-05-2012
			CA 2777538 A1 21-04-2011
			CN 102712840 A 03-10-2012
			DK 2488600 T3 21-07-2014
			EA 201270533 A1 28-12-2012
			EC SP12011883 A 31-07-2012
			EP 2488600 A1 22-08-2012
			WO 2011045205 A1 21-04-2011
