



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 7/06, 7/02, B01F 17/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/02593 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Februar 1992 (20.02.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01394 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 1991 (25.07.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 24 659.0 3. August 1990 (03.08.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MÜLLER, Heinz [DE/DE]; Goldregenweg 4, D-4019 Monheim (DE). HEROLD, Claus-Peter [DE/DE]; Ostpreußenstraße 26, D-4020 Mettmann (DE). FUES, Johann, Friedrich [DE/DE]; Herzogstraße 15, D-4048 Grevenbroich (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: USE OF SURFACE-ACTIVE α-SULFO FATTY-ACID DI-SALTS IN WATER-BASED AND OIL-BASED BORE-FLUSHING AGENTS AND OTHER BOREHOLE-TREATMENT FLUIDS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG OBERFLÄCHENAKTIVER ALPHA-SULFOFETTSÄURE-DI-SALZE IN WASSER- UND ÖL-BASIERTEN BOHRSPÜLUNGEN UND ANDEREN BOHRLOCHBEHANDLUNGSMITTELN (57) Abstract Described is the use of environmentally compatible surface-active α-sulfo fatty-acid di-salts as emulsifiers of the water-in-oil or oil-in-water type in fluid, pumpable bore-flushing agents or other borehole-treatment fluids which have a closed or disperse oil phase as well as an aqueous phase and which are suitable for the non-polluting exploitation of natural deposits of e.g. oil or gas. The invention also concerns in particular invert bore-flushing agents with a closed oil phase containing a disperse aqueous phase, the agents containing, in addition to emulsifiers, other usual additives such as thickeners, fluid-loss additives, filling agents, water-soluble salts and alkali reserves. The invert bore-flushing agents proposed are characterized in that they contain, in addition to an environmentally compatible closed oil phase, surface-active di-salts of the kind stated as the emulsifier or as a component of the emulsifier. (57) Zusammenfassung Beschrieben wird die Verwendung oberflächenaktiver Alpha-Sulfofettsäure-Di-Salze als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wässrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind. Die Erfindung betrifft weiterhin insbesondere Invert-Bohrspülungen auf Basis einer geschlossenen Ölphase und einer darin vorliegenden dispersen wässrigen Phase, die neben den Emulgatoren übliche weitere Hilfsstoffe wie Verdickungsmittel, fluid-loss-Additive, Beschwerungsmittel, wasserlösliche Salze und Alkalireserven enthalten. Die erfindungsgemäßen Invert-Bohrspülungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammen mit einer ökologisch verträglichen geschlossenen Ölphase oberflächenaktive Di-Salze der angegebenen Art als Emulgator bzw. Emulgatorbestandteil enthalten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.

"Verwendung oberflächenaktiver Alpha-Sulfofettsäure-Di-Salze in Wasser- und Öl-basierten Bohrspülungen und anderen Bohrlochbehandlungsmitteln"

Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter Emulgatoren mit erhöhter ökologischer Verträglichkeit für die Herstellung von fließfähigen dispersen Systemen, die entweder als W/O-Invert-Emulsionen mit geschlossener Ölphase oder als wäßrige Emulsionen mit disperser Ölphase vorliegen und für den technischen Einsatz im Rahmen von fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln geeignet sind. Als charakteristisches Beispiel für Mittel dieser Art wird im nachfolgenden die Erfindung anhand von Öl-basierten bzw. Wasser-basierten Bohrspülflüssigkeiten und darauf aufgebauten Bohrspülschlämmen beschrieben. Das Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Abwandlung von Hilfsflüssigkeiten der hier betroffenen Art ist jedoch nicht darauf beschränkt. In Betracht kommen insbesondere auch die Gebiete der Spotting Fluids, Spacer, Hilfsflüssigkeiten für Workover und Stimulierung und für das Fracturing.

Die Erfindung geht dabei insbesondere von der Aufgabe aus, die ökologische Verträglichkeit dieser heute weltweit in großtechnischem Einsatz befindlichen Hilfsmittel dadurch substantiell zu beeinflussen, daß ausgewählte und insbesondere ökologisch unbedenkliche Emulgatortypen zum Einsatz kommen. Die Erfindung will in ihrer bevorzugten Ausführungsform diese biologisch unbedenklichen Emulgatoren gleichzeitig mit Ölphasen erhöhter Umweltverträglichkeit und insbesondere biologischer Abbaubarkeit verwenden.

Zum Stand der Technik

Auf dem Gebiet flüssiger Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins haben heute die

sogenannten Invert-Bohrspülschlämme hervorragende Bedeutung, die auf der Basis von W/O-Emulsionen eine disperse wäßrige Phase in der geschlossenen Ölphase enthalten. Der Gehalt an disperser wäßriger Phase liegt üblicherweise im Bereich von etwa 5 bis 50 Gew.-%.

Bekannt sind aber auch Wasser-basierte Bohrspülungen mit einer emulgierten dispersen Ölphase (O/W-Typ), deren Ölgehalt von einigen Prozent bis etwa 50 Gew.-% reichen kann. O/W-Emulsionsspülungen dieser Art zeigen eine Reihe beträchtlicher Vorteile gegenüber rein Wasser-basierten Spülungstypen.

Zur Stabilisierung der jeweils gewählten Dispersionsform bedarf es des Einsatzes entsprechender Emulgatoren entweder vom W/O-Typ (Invert-Spülungen) bzw. vom O/W-Typ (Emulsionsspülungen). Zur einschlägigen Fachliteratur wird beispielsweise verwiesen auf G. R. Gray, H.C.H. Darley "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids" 4. Auflage, Gulf Publishing Co., Houston London, 1981 insbesondere Seiten 51, 64 und 320 ff.

Die Ölphasen von Bohrspülungen der hier geschilderten Art und vergleichsweise aufgebauten anderen Bohrlochbehandlungsmitteln werden in der Praxis heute nahezu ausschließlich durch Mineralölfractionen gebildet. Damit ist eine nicht unbeträchtliche Belastung der Umwelt verbunden, wenn beispielsweise die Bohrschlämme unmittelbar oder über das erbohrte Gestein in die Umwelt gelangen. Mineralöle sind nur schwer und anaerob praktisch nicht abbaubar und damit als langfristige Verschmutzung anzusehen. Wenn diese Ölphasen auch als der Hauptbestandteil oder wenigstens substantieller Anteil der Bohrspülung für ökologische Überlegungen ein wichtiger Ansatzpunkt sind, so muß doch auch den anderen Komponenten solcher Mehrstoffgemische entsprechende Aufmerksamkeit gewidmet werden. Besondere Bedeutung kommt hier den Emulgatoren zu. Bestimmungsgemäß sind Verbindungen dieser Art schon in geringer Konzentration hochaktive Wirkstoffe, die bekanntlich zur intensiven Interaktion mit dem pflanzlichen oder tierischen Organismus befähigt sind.

Die Aufgabe der Erfindung

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, Arbeitsmittel der beschriebenen Art auf Basis von geschlossenen oder dispersen Ölphasen in Abmischung mit wäßrigen Phasen unter Berücksichtigung ihrer ökologischen Verträglichkeit substantiell gegenüber heute üblichen Arbeitsmitteln dieser Art zu verbessern. Die Erfindung will dabei insbesondere für das hier betroffene Einsatzgebiet Emulgatoren bzw. Emulgatorkomponenten vorschlagen, die an sich bekannt und dabei als in hohem Maße umweltverträglich beschrieben sind, für das hier betroffene Arbeitsgebiet aber noch keine Verwendung gefunden haben. In der bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollen diese umweltverträglichen Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. vom O/W-Typ zusammen mit Öl/Wasser-Phasen zum Einsatz kommen, in denen die Ölphasen ihrerseits erhöhte ökologische Verträglichkeit besitzen und insbesondere durch natürliche Abbau-mechanismen umweltschonend abgebaut werden können.

Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe

Zur Lösung der ersten Teilaufgabe schlägt die Erfindung vor, als ökologisch verträgliche bzw. unbedenkliche Verbindungen mit Emulgatorwirkung an sich bekannte oberflächenaktive Alpha-Sulfofettsäure-Di-Salze einzusetzen, die bekanntlich je nach ihrer Konstitution und der Interaktion mit dem umgebenden System als W/O-Emulgatoren oder als O/W-Emulgatoren einzustufen sind. Der Einfachheit halber werden diese Emulgatoren nachfolgend kurz "Di-Salze" genannt.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung oberflächenaktiver Di-Salze vom als ökologisch verträgliche Emulgatoren W/O-Typ und/oder O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind.

Besondere Bedeutung haben in diesem Zusammenhang entsprechende Invert-Bohrspülungen, die in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren übliche weitere Hilfsstoffe, wie Verdickungsmittel, fluid-loss-Additive, Beschwerungsmittel, lösliche Salze und/oder Alkalireserven enthalten. Erfindungsgemäß ist in dieser Ausführungsform der Einsatz von oberflächenaktiven Di-Salzen vom W/O-Typ als Emulgator oder wenigstens Bestandteil eines ökologisch verträglichen Emulgatorsystems vorgesehen.

Bevorzugt werden dabei diese Emulgatoren auf Basis oberflächenaktiver Di-Salze zusammen mit umweltverträglichen Esterölen, oleophilen Alkoholen und/oder entsprechenden Ethern als geschlossene bzw. disperse Ölphase eingesetzt. Zu verweisen ist hier insbesondere auf einschlägige Entwicklungen der Anmelderin, die in einer größeren Zahl älterer Patentanmeldungen Vorschläge zum Austausch der bisher üblichen Mineralölfractionen gegen ökologisch verträgliche leicht abbaubare Ölphasen beschreibt. Dabei werden unterschiedliche Typen von Austauschölen dargestellt, die auch in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um ausgewählte oleophile Monocarbonsäureester, ausgewählte Polycarbonsäureester, um wenigstens weitgehend wasserunlösliche und unter Arbeitsbedingungen fließfähige Alkohole, um entsprechende Ether sowie um ausgewählte Kohlensäureester. Summarisch wird hier verwiesen auf die älteren Anmeldungen P 38 42 659.5 (D 8523), P 38 42 703.6 (D 8524), P 39 07 391.2 (D 8506), P 39 07 392.0 (D 8607), P 39 03 785.1 (D 8543), P 39 03 784.3 (D 8549), P 39 11 238.1 (D 8511), P 39 11 299.3 (D 8539), P 40 18 228.2 (D 9167) und P 40 19 266.0 (D 9185). Alle hier genannten älteren Anmeldungen betreffen das Gebiet Öl-basierter Bohrspülsysteme, insbesondere vom W/O-Inverttyp. Wasserbasierte Emulsionsspülungen unter Verwendung von diesen Ölphasen erhöhter Abbaubarkeit werden beschrieben in den älteren Anmeldungen P 39 15 876.4 (D 8704), P 39 15 875.6 (D 8705), P 39 16 550.7 (D 8714) und den bereits genannten Anmeldungen P 40 18 228.2 (D 9167) und P 40 19 266.0 (D 9185).

In ihrer wichtigstens Ausführungsform erfaßt die Erfindung die gemeinsame Verwendung der zuvor geschilderten Emulgatoren aus der Klasse der oberflächenaktiven Di-Salze zusammen mit dispersen oder geschlossenen Ölphasen der zuletzt geschildert Art. Die Offenbarung der genannten älteren Anmeldungen wird hiermit ausdrücklich zum Gegenstand der Erfindungsoffenbarung gemacht.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Oberflächenaktive Di-Salze und ihre Herstellung sind im Stand der Technik ausführlich beschrieben, wobei allerdings bisher das Schwergewicht für ihren Einsatz als O/W-Emulgatoren - beispielsweise im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmitteln - gelegt wird. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Veröffentlichung von Stein und Baumann "alpha-Sulfonated Fatty Acids and Esters: Manufacturing Process, Properties and Applications" J. Am. Oil Chem. Soc. 1975, 52, 323 bis 329 und die darin zitierte Primärliteratur. Schon hier wird auf die guten Öko-toxikologischen Eigenschaften von Alpha-Di-Salz verwiesen, wobei herausgestellt sind die hohe biologische Abbaubarkeit, die geringe akute orale Toxizität und die gute Hautverträglichkeit. Aus der neueren Literatur zu dieser Verbindungsklasse seien benannt die EP-A2 0 302 402 und 0 302 403, in denen sich Angaben über die akute aquatische Toxizität der Natrium-Di-Salze, bestimmt an Goldorphen und Daphnien, finden. Empfohlen werden die Di-Salze in diesen zuletzt genannten Druckschriften für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln mit verbesserter Öko-verträglichkeit für die Textilwäsche. Aus dem umfangreichen druckschriftlichen Stand der Technik zur Herstellung solcher Di-Salze sei herausgegriffen die US-PS 1,926,442, die Veröffentlichung von A. J. Stirton "alpha-Sulfo Fatty Acids and Derivatives, Synthesis, Properties and Use" in J. Am. Oil Chem. Soc. 1962, 39, 490 bis 496 und die dort zitierte Literatur. Bekannt ist insbesondere auch die Sulfierung von Fettsäuren mit einem Unterschuß des Sulfierungsmittels - üblicherweise auf Basis SO_3 - wobei Gemische von Di-Salz und Seife anfallen, siehe hierzu beispielsweise die GB-PS 1 338 935.

Bekannt ist weiterhin, daß bezüglich der Löslichkeit solcher Di-Salze Unterschiede bestehen zwischen den mit 1wertigen Kationen, insbesondere mit Alkalimetallsalzen gebildeten Seifen einerseits und den mit mehrwertigen Kationen gebildeten Seifen, wobei hier insbesondere die Erdalkalimetalle und/oder Aluminium und dabei vor allem Calcium als kationischer Salzbildner in Betracht kommen. Die Di-Salze solcher mehrwertiger Kationen sind gegenüber den Natrium-Di-Salzen vergleichsweise schwerlöslich. Durch Zusatz von Calciumionen und auch Magnesiumionen zu einer wäßrigen Lösung der Natrium-Di-Salze werden die entsprechenden Di-Salze der Erdalkalimetalle ausgefällt. Ausgenutzt wird diese bekannte Fällungsreaktion beispielsweise auf dem Gebiet der textilen Wasch- und Reinigungsmittel, wo lösliche Di-Salz-Verbindungen als Builderkomponenten zum Abfangen der Calciumionen aus der Waschflotte verwendet werden, vergleiche hierzu beispielsweise EP-B1 0 070 190 und 0 070 191.

Keiner dieser Vorschläge aus dem Stand der Technik gibt Hinweise auf die besondere Brauchbarkeit von Alpha-Sulfofettsäure-Di-Salzen sowohl in ihrer löslichen Ausführungsform (insbesondere Alkali-Di-Salze) als auch gerade in ihren vergleichsweise unlöslichen Ausführungsformen (Di-Salze mehrwertiger Ionen, insbesondere des Calciums und/oder des Magnesiums) als O/W-Emulgatoren bzw. W/O-Emulgatoren in Wasser und Öl enthaltenden Mischphasen der hier betroffenen Art und des hier betroffenen Anwendungszweckes. Erstaunlich ist das insbesondere auf dem Hintergrund des an sich bekannten Wissens, entsprechende nicht-sulfonierte Fettsäureseifen - beispielsweise entsprechenden Natriumseifen oder die vergleichsweise die schwerlöslichen Calciumseifen von höheren Fettsäuren - als Emulgatoren bzw. Emulgatorbestandteil in beispielsweise Bohrspülungssystemen einzusetzen.

Die Erfindung macht wie angegeben gezielt Gebrauch von diesen an sich bekannten löslichen oder schwerlöslichen Salzen von Alpha-Sulfofettsäuren (Di-Salze) und ermöglicht damit beispielsweise die nachhaltige Stabilisierung von Öl-basierten W/O-Invert-Emulsionen unter Verzicht auf die heute in weitem Umfang üblichen N-haltigen Emulgatorsysteme, deren

Verträglichkeit gerade im besonders empfindlichen marinen Ökosystem nicht unumstritten ist.

Die jetzt für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck zu verwendenden Di-Salze können durch die nachfolgende allgemeine Formel (I) charakterisiert werden



wobei in dieser Formel R die nachfolgende Bedeutung hat:

Lineares und/oder verzweigtes Alkyl, das gesättigt und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, vorzugsweise jedoch wenigstens überwiegend gesättigt ist und wenigstens 4 C-Atome im Rest R aufweist. Bevorzugt sind entsprechende Reste R mit 6 bis 22 C-Atomen.

M steht für gleiche oder verschiedene Kationen aus der Gruppe Alkali, Erdalkali (M/2) und/oder Aluminium (M/3).

Als Einsatzmaterialien für die Gewinnung der oberflächenaktiven Di-Salze eignen sich natürliche und/oder synthetische Fettsäuren, die lineare Struktur haben und/oder verzweigt sind. Besondere Bedeutung wegen ihrer leichten Zugänglichkeit kommt hier den entsprechenden Fettsäuren natürlichen Ursprungs zu, wobei es sich hier im allgemeinen um Mischungen homologer Säuren eines vorgegebenen C-Zahlbereiches handelt, der durch das jeweilige Einsatzmaterial bestimmt ist. Die der Alpha-Sulfonierung zu unterwerfenden Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemische sind zweckmäßigerweise wenigstens weitgehend gesättigter Natur, wenn auch die Mitverwendung ungesättigter Komponenten nicht ausgeschlossen ist. Bei diesen ungesättigten Anteilen tritt dann in der Regel zusätzlich eine Ketten-innenständige Sulfierung ein.

Besondere praktische Bedeutung haben Alpha-sulfonierte Carbonsäuren des Bereichs von wenigstens 6 C-Atomen (R in der allgemeinen Formel (I) = 4), wobei dem Bereich der Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische von C₈ bis C₂₄ besondere praktische Bedeutung zukommt. Di-Salze, die wenigstens anteilsweise oder vorzugsweise überwiegend Fettsäurereste mit 10 und mehr C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens 12 bis 14 C-Atomen aufweisen, sind bevorzugte Einsatzmaterialien für die erfindungsgemäß zu

verwendenden Emulgatorkomponenten. Fettsäurereste mit 16 bis 18 C-Atomen und insbesondere entsprechende gesättigte alpha-sulfonierte Fettsäuresalze können sowohl aus technischen wie aus ökonomischen Gründen besondere Bedeutung haben. Ausgangsmaterialien für die Gewinnung zahlreicher in diese Unterklassen fallenden Monocarbonsäuren, insbesondere höherer Kohlenstoffzahl, sind pflanzliche und/oder tierische Öle bzw. Fette, die bekanntlich im Normalfall als Triglyceride der Säuren bzw. Säuregemische anfallen. Genannt seien als Einsatzmaterialien für Fettsäuren natürlichen Ursprungs Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl sowie Fette bzw. Talge tierischen Ursprungs, insbesondere als Einsatzmaterialien für die Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis C_{18} und dabei von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Esteröle pflanzlichen Ursprungs auf Basis olefinisch 1- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigter Carbonsäuren des Bereichs von C_{16-24} sind beispielsweise Palmkernöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und insbesondere Rüböl. Fettsäuren dieser Art bedürfen zur selektiven Alpha-Sulfonierung üblicherweise zunächst einer Hydrierung. Aber auch auf synthetischem Weg gewonnene geradkettige und/oder verzweigte Carbonsäuren, die beispielsweise durch Oxidation aus primär gewonnenen Synthesealkoholen von der Art der Oxoalkohole und/oder Ziegleralkohole herstellbar sind, sind für die Gewinnung der Di-Salze und damit für deren Einsatz im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns als Emulgatoren für insbesondere Bohrspülungen brauchbare Komponenten.

Di-Salze der durch die Erfindung betroffenen Art fallen bei ihrer Synthese im praktischen Verfahren in der Regel als Alkalisalz und dabei insbesondere in der Form der Natrium-Di-Salze an. Die erfindungsgemäß besonders wichtigen Di-Salze mehrwertiger Kationen und insbesondere die entsprechenden Erdalkali-Di-Salze können aus der freien Säure und/oder durch an sich bekannte Umsetzung der Natriumsalze mit entsprechenden Erdalkaliverbindungen, insbesondere löslichen Erdalkalisalzen, gewonnen werden. Dabei ist es möglich, die entsprechenden Di-Salze mehrwertiger Kationen in getrennter Reaktion herzustellen und als vorgebildete schwerlösliche Di-Salze beispielsweise im Bohrschlamm einzusetzen. Es

hat sich allerdings als besonders vorteilhaft erwiesen, die Möglichkeit der in-situ-Ausbildung solcher Di-Salze mehrwertiger Kationen auszunutzen. An dem nachfolgenden Beispiel sei das verdeutlicht:

Die wäßrige disperse Phase in Öl-basierten Bohrspülungen vom Invert-Typ ist im allgemeinen im praktischen Einsatz mit gelösten Salzen, insbesondere Calciumsalzen wie Calciumchlorid, beladen. Werden solche gelöste Erdalkalisalze enthaltenden wäßrigen Phasen beim Aufbau der Invert-Emulsion verwendet, so entstehen durch in-situ-Ausfällung die entsprechenden Erdalkalisalze der alpha-sulfonylierten Fettsäuren auch dann, wenn diese Emulgatorkomponenten zunächst in der Form ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Auf diese Weise ist nicht nur eine besonders ökonomische Verwirklichung der erfindungsgemäßen Lehre möglich, es hat sich gezeigt, daß durch eine solche in-situ-Bildung der insbesondere als W/O-Emulgatoren-wirksamen Erdalkali-Di-Salze rheologisch hochstabile Invert-Emulsionen zugänglich sind. Gerade in dem hier dargestellten Fall einer solchen Salzaustauschreaktion wird ersichtlich, daß auch den Kalium-Di-Salzen als Einsatzmaterial besondere Bedeutung zukommen kann: Bei der Umsalzung im zuletzt beschriebenen Sinne entsteht neben den als W/O-Emulgatoren-wirksamen Calcium-Di-Salzen das Kaliumchlorid, das in die wäßrige disperse Phase übergeht und hier ein bekannter bevorzugter Bestandteil zur Inhibierung wasserquellbarer Tone im Rahmen der Erschließung geologischer Vorkommen ist.

Die Emulgatoren auf Di-Salzbasis werden in einer bevorzugten Ausführungsform als die wesentlichen Emulsionstyp-bildenden und Emulsionsstabilisierenden Komponenten eingesetzt. Die erfindungsgemäße Lehre erfaßt allerdings auch Mischsysteme, in denen Di-Salze mit anderen Emulgatorkomponenten zum Einsatz kommen. Bevorzugt sind diese andere Emulgatorkomponenten ihrerseits ökologisch verträglich, verwiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die ältere Anmeldung P 40 03 028.8 (D 8158) der Anmelderin, in der ausgewählte Emulgatoren auf Etherbasis für Öl-basierte Invert-Emulsionen beschrieben sind. Ein anderes Beispiel für geeignete Co-Emulgatoren sind die in der parallelen Patentanmeldung ... (D 9223) beschriebenen oberflächenaktiven Alkylglycosidverbindungen.

Besonders geeignete Co-Emulgatoren können Salze - insbesondere entsprechende Salze - von Fettsäuren natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. In wirtschaftlicher Weise werden entsprechende Emulgatormischungen etwa im Sinne der eingangs zitierten GB-PS 1 338 935 durch eine nur anteilsweise Umsetzung des Fettsäureausgangsmaterials zum alpha-sulfonylierten Reaktionsprodukt erhalten. Die Erfindung umfaßt aber auch die Zumischung beliebiger Fettsäuren bzw. Fettsäuresalze als Co-Emulgator zu den jeweiligen Wirkstoffmischungen, wobei sich hier insbesondere auch die Mitverwendung ungesättigter, geradkettiger und/oder verzweigter Fettsäuren als problemlos erweist.

Werden solche Emulgatormischungen eingesetzt, dann bilden in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung die Di-Salze wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa 50 Gew.-% des jeweiligen Emulgatorsystems.

Die Di-Salze können in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Flüssigphasen Wasser und Öl, Verwendung finden. Bevorzugte Mengen liegen im Bereich von etwa 0,5 bis 5 Gew.-% der Emulgatorkomponente, wobei dem Bereich von etwa 1 bis 3 Gew.-% des Emulgators - wiederum bezogen auf die Summe von Wasser + Öl - besondere Bedeutung zukommt.

Eine wichtige Erleichterung für die wirtschaftliche Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren liegt im Verzicht auf die Bleiche der primär anfallenden Reaktionsprodukte, die nach dem druckschriftlichen Stand der Technik zur Herstellung dieser Emulgatorklasse als wesentlicher Verfahrensschritt angesehen wird. Das Herstellungsverfahren für Di-Salze enthaltende Wirkstoffgemische im erfindungsgemäßen Sinne kann sich dementsprechend auf die Verfahrensstufe der Sulfonylierung und Salzbildung einschränken. Das Reaktionsrohprodukt kann unmittelbar der technischen Verwertung zugeführt werden.

In der eingangs besonders herausgestellten bevorzugten Ausführungsform werden die jeweiligen Ölphasen durch die in den zitierten älteren

Anmeldungen der Anmelderin beschriebenen ökologisch verträglichen Esteröle, oleophilen Alkohole und/oder Ether gebildet. Unter Einsatz dieser Mittel betrifft die Erfindung dann die im Temperaturbereich von 5 bis 20 °C fließ- und pumpfähigen Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen auf Basis

- entweder einer geschlossenen Ölphase, insbesondere in Abmischung mit einer dispersen wäßrigen Phase (W/O-Inverttyp)
- oder einer dispersen Ölphase in einer geschlossenen wäßrigen Phase (O/W-Emulsionstyp)

Die ökologisch verträglichen Öle bzw. Ölphasen decken bezüglich ihrer möglichen physikalischen Beschaffenheit einen breiten Bereich ab. Die Erfindung umfaßt einerseits Ölphasen, die auch bei niederen Temperaturen fließ- und pumpfähig sind. Hier liegen insbesondere Vertreter, die für die Herstellung von W/O-Emulsionen geeignet sind. Aber auch hochviskose bis feste Ölphasen bzw. Materialien dieser Art können im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre mitverwendet werden. Beispielhaft sind hier die folgenden Überlegungen:

Für Wasser-basierte O/W-Emulsionsspülungen ist eine hohe Beweglichkeit der dispersen Ölphase nicht erforderlich, gegebenenfalls sogar nicht einmal erwünscht. Beispielsweise zur Sicherstellung guter Schmiereigenschaften können vergleichsweise viskos eingestellte Ölphasen vorteilhaft sein. Eine andere Möglichkeit des Einsatzes hochviskoser oder gar fester ökologisch verträglicher Ölphasen ist dann gegeben, wenn die jeweils im Fertigprodukt betroffene Ölphase nur anteilsweise aus diesen hochviskosen bis festen Vertretern abbaubarer Ester, Alkohole und/oder Ether gebildet wird, die ihrerseits in Abmischung mit vergleichsweise dünnflüssigen Ölen dieser Art vermischt sind.

Einheitlich gilt allerdings für alle erfindungsgemäß zu verwendenden Ölphasen bzw. Ölmischphasen, daß Flammpunkte von wenigstens etwa 100 °C und vorzugsweise Flammpunkte oberhalb etwa 135 °C aus Sicherheitsgründen im Betrieb gefordert werden. Deutlich darüberliegende Werte, insbesondere solche oberhalb 150 °C können besonders

zweckmäßig sein. Einheitlich gilt weiterhin für die verschiedenen potentiell Hydrolyse-gefährdeten Ölphasen, die im erfindungsgemäßen Rahmen eingesetzt werden können, daß das Erfordernis der ökologischen Verträglichkeit nicht nur für die Einsatzverbindung, also beispielsweise das jeweils gewählte Esteröl oder Gemisch von Esterölen erfüllt ist, sondern daß auch bei einer partiellen Verseifung im praktischen Einsatz keine toxikologischen und insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden. Es ist im Rahmen der genannten älteren Anmeldungen ausführlich geschildert, daß hier insbesondere die verschiedenen Vertreter der Esteröle angesprochen sind, wobei hier wiederum monofunktionellen Alkoholen aus der Esterbildung besondere Bedeutung zukommt. Monofunktionelle Alkohole sind im Vergleich zu polyfunktionellen Alkoholen in ihren niederen Gliedern hochflüchtig, so daß durch eine Partialhydrolyse hier sekundäre Gefährdungen auftreten könnten. Bevorzugt sind dementsprechend in den Klassen der verschiedenen Esteröle mitverwendete monofunktionelle Alkohole bzw. die entsprechenden Reste dieser Alkohole so gewählt, daß sie im Molekül wenigstens 6 C-Atome, vorzugsweise wenigstens 8 C-Atome besitzen.

Für Invert-Bohrspülungen der erfindungsgemäß betroffenen Art gilt unabhängig von der bestimmten Beschaffenheit der geschlossenen Ölphase, daß sie in bevorzugten Ausführungsformen eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von 5 bis 40 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweisen.

Als ökologisch verträgliche und bei niederen Temperaturen gut fließfähige Ölphase haben sich insbesondere Esteröle von Monocarbonsäuren erwiesen, die dann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sich aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen ableiten:

- a) Ester aus C₁₋₅-Monocarbonsäuren und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,

- b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
- c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.

Ausgangsmaterialien für die Gewinnung zahlreicher in diese Unterklassen fallenden Monocarbonsäuren, insbesondere höherer Kohlenstoffzahl, sind pflanzliche und/oder tierische Öle. Genannt seien Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl, insbesondere als Einsatzmaterialien für die Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis C_{18} und von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Pflanzliche Esteröle, insbesondere für olefinisch 1- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Carbonsäuren des Bereichs von C_{16-24} sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl und insbesondere Rüböl. Aber auch synthetisch gewonnene Komponenten sind sowohl auf der Carbonsäureseite als auf der Seite der Alkohole wichtige Strukturelemente für ökologisch verträgliche Ölphasen.

Additive in der Öl-basierten bzw. Wasser-basierten Spülung

Invert-Bohrspülschlämme enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 50 Gew.-%. In Wasser-basierten Emulsionsspülungen liegt die disperse Ölphase üblicherweise in Mengen von wenigstens etwa 1 bis 2 Gew.-%, häufig in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-% bei einer Obergrenze des Ölanteils von etwa 40 bis 50 Gew.-% vor - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe der unbeschwerten Flüssiganteile Öl/Wasser.

Neben dem Wassergehalt kommen alle für vergleichbare Spülungstypen vorgesehenen Additive in Betracht. Diese Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder wasser- bzw. öldispersierbar sein.

Übliche Additive sind neben den erfindungsgemäß definierten Emulgatoren beispielsweise fluid-loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - z. B. Wasser-quellbare Tone und/oder Salzschieben - und der z. B. Wasser-basierten Spülflüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z. B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Biocide, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls von O/W-Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray und Darley, aao., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend zitiert:

Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spüldichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als fluid-loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit bzw. hydrophobierter Bentonit zu nennen. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guargum, Xanthangum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation.

Verdünner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdünner können organischer oder anorganischer Natur sein, Beispiele für organische Verdünner sind Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignit und Lignitderivate, insbesondere Lignosulfonate. Wie zuvor allerdings angegeben, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdünner sind Polyphosphatverbindungen.

Den unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierende Zusatzstoffe: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu öl- und wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zukommen kann.

Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 - 40 und "World Oil", November 1983, 93 - 97.

Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen. Art und Menge dieser basischen Komponenten sind dabei in bekannter Weise so gewählt und aufeinander abgestimmt, daß die Bohrlochbehandlungsmittel auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig-basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt sind.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

B e i s p i e l e

In den nachfolgenden Beispielen 1 und 2 werden unter Einhaltung einer Standardrezeptur für Öl-basierte Bohrspülsysteme vom W/O-Typ entsprechende Bohrspülsysteme zusammengestellt, wobei die geschlossene Ölphase jeweils durch einen ausgewählten oleophilen Carbonsäureester der nachfolgenden Definition gebildet ist:

Estergemisch aus im wesentlichen gesättigten Fettsäuren auf Basis Palmkern und 2-Ethylhexanol, das zum weitaus überwiegenden Teil auf $C_{12/14}$ -Fettsäuren zurückgeht und der folgenden Spezifikation entspricht:

C_8 : 3,5 bis 4,5 Gew.-%

C_{10} : 3,5 bis 4,5 Gew.-%

C_{12} : 65 bis 70 Gew.-%

C_{14} : 20 bis 24 Gew.-%

C_{16} : ca. 2 Gew.-%

C_{18} : 0,3 bis 1 Gew.-%

Das Estergemisch liegt als hellgelbe Flüssigkeit mit einem Flammpunkt oberhalb 165°C und einer Viskosität (Brookfield 20°C) von 7 bis 9 cp vor.

Am ungealterten und am gealterten Material werden die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50°C in einem Fann-35-Viskosimeter der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke ($\text{lb}/100 \text{ft}^2$) nach 10 sec. und 10 min. Bestimmt wird in Beispiel 1 weiterhin der fluid loss-Wert (HTHP).

Die Alterung der jeweiligen Bohrspülung wird durch Behandlung für den Zeitraum von 16 h bei 125 °C im Autoklaven - im sogenannten Rolleroven - vorgenommen.

Die Bohrspülungssysteme werden gemäß der folgenden Grundrezeptur in an sich bekannter Weise zusammengestellt:

230 ml	Carbonsäureester-Öl
26 ml	Wasser
6 g	organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
12 g	organophiler Lignit (DURATONE der Fa. Baroid Drilling Fluids Inc.)
2 g	Kalk
6 g	Emulgator auf Di-Salz-Basis
3 g	Co-Emulgator auf Basis C ₁₈ -Fettsäure - eingesetzt nur im Beispiel 2
346 g	Baryt
9,2 g	CaCl ₂ x 2 H ₂ O

Der Emulgator auf Di-Salz-Basis wird als C₁₆₋₁₈-Sulfofettsäure-Di-Natriumsalz eingebracht, wandelt sich jedoch bei der Aufbereitung des Bohrspülungssystems beim Zusatz von Calciumchlorid in das entsprechende Calciumsalz um.

In den nachfolgenden Tabellen zu den Beispielen 1 und 2 sind die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen zusammenfassend dargestellt.

Beispiel 1

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	37	34
Fließgrenze (YP)	19	19
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	10	12
10 min.	22	28

HTHP 5 ml

Beispiel 2

	Ungealtertes Material	Gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	39	40
Fließgrenze (YP)	17	13
Gelstärke (lb/100 ft ²)		
10 sec.	10	7
10 min.	16	13

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung oberflächenaktiver Alpha-Sulfofettsäure-Di-Salze (Di-Salze) als ökologisch verträgliche Emulgatoren vom W/O-Typ bzw. O/W-Typ in fließ- und pumpfähigen Bohrspülungen oder anderen fließfähigen Bohrlochbehandlungsmitteln, die zusammen mit einer wäßrigen Phase eine geschlossene oder disperse Ölphase aufweisen und für die umweltschonende Erschließung biologischer Lagerstätten, beispielsweise von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Di-Salze der Formel
$$R-CH(SO_3M)-CO_2M \quad (1)$$
verwendet werden, in der
R lineares und/oder verzweigtes Alkyl mit wenigstens 4 C-Atomen, vorzugsweise mit 6 bis 22 C-Atomen und
M gleiche oder verschiedene Kationen von Alkali, Erdalkali (M/2) und/oder Aluminium (M/3) bedeuten.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Stabilisierung von W/O-Emulsionen mit geschlossener Ölphase Di-Salze, insbesondere solche des Calciums und/oder des Magnesiums eingesetzt werden, die wenigstens anteilsweise und vorzugsweise überwiegend Reste R aus der allgemeinen Formel (1) mit wenigstens 10 C-Atomen, vorzugsweise mit 10 bis 16 C-Atomen aufweisen, während für die Stabilisierung von O/W-Emulsionen mit geschlossener wäßriger Phase der Einsatz von Alkalimetall-Di-Salzen, insbesondere von Natrium-Di-Salzen bevorzugt ist.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Di-Salze den wenigstens überwiegenden Emulgatoranteil bilden, dabei aber auch zusammen mit anderen, insbesondere biologisch verträglichen W/O- bzw. O/W-Emulgatoren eingesetzt werden

können, wobei insbesondere die entsprechenden Salze nicht-sulfonierter Fettsäuren als Co-Emulgatoren mitverwendet werden können.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Di-Salze in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von etwa 1 bis 3 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf die Summe von Wasser und Öl - eingesetzt werden.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Di-Salzbasis zusammen mit ökologisch verträglichen Ölphasen zum Einsatz kommen, wobei hier Esteröle von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, entsprechende Esteröle der Kohlensäure, oleophile Alkohole und/oder entsprechende Ether bevorzugte Ölphasen sind und dabei insbesondere derart ausgewählt werden, daß im praktischen Einsatz auch unter partieller Esterverseifung keine toxikologischen, insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Di-Salze zusammen mit Ölphasen bzw. Ölmischphasen eingesetzt werden, die Flammpunkte von wenigstens etwa 100 °C, vorzugsweise oberhalb etwa 135 °C aufweisen.
8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren auf Di-Salzbasis in fließ- und pumpfähigen Invert-Systemen mit geschlossener Ölphase zum Einsatz kommen, die Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0 °C, vorzugsweise unterhalb - 5 °C aufweisen und dabei im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht über 55 mPas, vorzugsweise nicht über 45 mPas besitzen, während beim Einsatz der Emulgatoren in O/W-Emulsionen die disperse Ölphase bei 20 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität bis etwa 3 Mio. mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio. mPas besitzen kann.

9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ökologisch unbedenkliche Di-Salz-Emulgatoren vom W/O-Typ zusammen mit einer Ölphase zum Einsatz kommen, die wenigstens anteilsweise Esteröle von Monocarbonsäuren aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen enthält:
- a) Ester aus C_{1-5} -Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus 1-wertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
 - b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und 1- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
 - c) Ester olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.
10. Invert-Bohrspülungen, die für eine umweltfreundliche Erschließung von geologischen Vorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren und üblichen weiteren Hilfsstoffen, beispielsweise Verdickungsmitteln, fluid-loss-Additiven, Beschwerungsmitteln, wasserlöslichen Salzen und Alkalireserven enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusammen mit einer ökologisch verträglichen geschlossenen Ölphase oberflächenaktive Di-Salze der allgemeinen Formel (I) insbesondere vom W/O-Typ als Emulgator bzw. Emulgatorbestandteil enthalten.
11. Invert-Bohrspülungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als ökologisch verträgliche geschlossene Ölphase Esteröle, oleophile Alkohole und/oder entsprechender Ether enthält.

12. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C aufweisen.
13. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Mitverwendung von Esterölen in der geschlossenen Ölphase, insbesondere entsprechender Ester von Monocarbonsäuren, von Polycarbonsäuren und/oder der Kohlensäure, diese Esteröle wenigstens etwa ein Drittel, vorzugsweise aber den überwiegenden Anteil dieser ökologisch verträglichen Ölphase ausmachen.
14. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil etwa 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt etwa 10 bis 30 Gew.-% ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl₂ und/oder KCl gelöst enthält.
15. Invert-Bohrspülungen nach Ansprüchen 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase des Invert-Schlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01394

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 09 K 7/06 C 09 K 7/02 B 01 F 17/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 09 K B 01 F C 10 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X, Y	EP, A, 0070075 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 19 January 1983, see page 1, lines 5-10; page 2, lines 10-21; page 5, lines 25-34; page 7, lines 3-8	1, 2
Y	EP, A, 0247467 (HENKEL) 2 December 1987, see page 3, line 1 - page 4, line 15; page 6, line 25 - page 8, line 8; page 11, lines 1-12	1
Y	EP, A, 0374672 (HENKEL) 27 June 1990, see page 7, lines 37-45; claims 1-16 (cited in the application)	1, 6-15
Y	DE, A, 3419415 (H. SCHUR) 28 November 1985, see page 6, line 25	1, 6-15
Y	US, A, 3878111 (R.E. MCGLOTHLIN et al.) 15 April 1975, see column 3, line 23 - column 4, line 34	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ * Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
10 September 1991 (10.09.91)	9 October 1991 (09.10.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101394
SA 49575

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/10/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0070075	19-01-83	AU-B- 556758	20-11-86
		AU-A- 8591482	19-01-84
		CA-A- 1180973	15-01-85
		DE-A- 3278670	21-07-88
		EP-A, B 0070074	19-01-83
		EP-A, B 0070076	19-01-83
		EP-A, B 0070077	19-01-83
		JP-A- 58104625	22-06-83
		CA-A- 1180974	15-01-85
		JP-A- 58186428	31-10-83
		US-A- 4536318	20-08-85
EP-A- 0247467	02-12-87	DE-A- 3617550	26-11-87
		JP-A- 62297391	24-12-87
		US-A- 4735735	05-04-88
EP-A- 0374672	27-06-90	DE-A- 3842703	21-06-90
		AU-A- 4954990	10-07-90
		CA-A- 2006009	19-06-90
		WO-A- 9006981	28-06-90
DE-A- 3419415	28-11-85	None	
US-A- 3878111	15-04-75	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/01394**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
Int. Cl. 5	C 09 K 7/06	C 09 K 7/02	B 01 F 17/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE			
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷			
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole		
Int. Cl. 5	C 09 K	B 01 F	C 10 M
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸			

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X, Y	EP, A, 0070075 (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 19. Januar 1983, siehe Seite 1, Zeilen 5-10; Seite 2, Zeilen 10-21; Seite 5, Zeilen 25-34; Seite 7, Zeilen 3-8 ---	1, 2
Y	EP, A, 0247467 (HENKEL) 2. Dezember 1987, siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 15; Seite 6, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 8; Seite 11, Zeilen 1-12 ---	1
Y	EP, A, 0374672 (HENKEL) 27. Juni 1990, siehe Seite 7, Zeilen 37-45; Ansprüche 1-16 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1, 6-15
Y	DE, A, 3419415 (H. SCHUR) 28. November 1985, siehe Seite 6, Zeile 25 ---	1, 6-15
	-/-	

- ¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10-09-1991	- 9. 10. 91
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">M. PEIS</div> M. Peis

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,3878111 (R.E. McGLOTHLIN et al.) 15. April 1975, siehe Spalte 3, Zeile 23 - Spalte 4, Zeile 34 -----	1

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101394
 SA 49575

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/10/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0070075	19-01-83	AU-B- 556758	20-11-86
		AU-A- 8591482	19-01-84
		CA-A- 1180973	15-01-85
		DE-A- 3278670	21-07-88
		EP-A, B 0070074	19-01-83
		EP-A, B 0070076	19-01-83
		EP-A, B 0070077	19-01-83
		JP-A- 58104625	22-06-83
		CA-A- 1180974	15-01-85
		JP-A- 58186428	31-10-83
		US-A- 4536318	20-08-85
EP-A- 0247467	02-12-87	DE-A- 3617550	26-11-87
		JP-A- 62297391	24-12-87
		US-A- 4735735	05-04-88
EP-A- 0374672	27-06-90	DE-A- 3842703	21-06-90
		AU-A- 4954990	10-07-90
		CA-A- 2006009	19-06-90
		WO-A- 9006981	28-06-90
DE-A- 3419415	28-11-85	Keine	
US-A- 3878111	15-04-75	Keine	

EPO FORM 10473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82