

(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
3. Januar 2008 (03.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/000362 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 8/12 (2006.01) **C09K 8/68** (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01)

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN**; Postfach
860 820, 81635 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/005305

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2007 (15.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 029 752.2 28. Juni 2006 (28.06.2006) DE

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** USE OF METHACRYLATE DERIVATIVES FOR THICKENING SALINE MEDIA

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON METHACRYLAT-DERIVATEN ZUR VERDICKUNG SALZHALTIGER MEDIEN

(57) **Abstract:** The use of methacrylate derivatives for thickening saline media is proposed for the exploration of crude oil and/or natural gas deposits, wherein the saline media have a specific density of 1.2 to 2.5 kg/l. The respective methacrylate derivatives, with the monofunctional and/or difunctional variants thereof having proven to be particularly suitable, are used in a volume ratio of 100 to 1:1 and a quantity of 0.5 to 15% by volume. The thickening of the saline media occurs primarily by gel formation, which can be performed with the help of radical starters and at elevated temperatures. Aqueous media to be considered include particularly completion brines, drilling and drill-in fluids as well as fracturing fluids and acids with high salt contents. The solubility of the methacrylate derivatives is extremely good in heavy salt solutions, as those used predominantly in upstream processes in the oil industry. They can also be polymerized subterraneously, wherein they exhibit high temperature stability at the same time.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird die Verwendung von Methacrylat-Derivaten zur Verdickung salzhaltiger Medien bei der Exploration von Erdöl- und/oder Erdgaslagerstätten vorgeschlagen, wobei die salzhaltigen Medien eine spezifische Dichte von 1,2 bis 2,5 kg/L aufweisen. Die jeweiligen Methacrylat-Derivate, von denen sich mono- und/oder difunktionale Varianten als besonders geeignet gezeigt haben, werden in einem Volumenverhältnis von 100 bis 1 : 1 und einer Menge von 0,5 bis 15 Vol.-% eingesetzt. Die Verdickung der salzhaltigen Medien erfolgt vorrangig als Gelbildung, die mit Hilfe von Radikalstartern und bei erhöhten Temperaturen vorgenommen werden kann. Als wässrige Medien sind insbesondere Completion Brines, Drilling- und Drill-In-Fluids sowie Fracturing Fluids und Säuren mit hohen Salzgehalten anzusehen. Die Methacrylat-Derivate besitzen eine ausgeprägt gute Löslichkeit in schweren Salzlösungen, wie sie vorrangig in Up-Stream- Prozessen der Ölindustrie eingesetzt werden. Dabei können sie auch subterrann polymerisiert werden, wobei sie gleichzeitig eine hohe Temperaturstabilität besitzen.

WO 2008/000362 A1

Verwendung von Methacrylat-Derivaten zur Verdickung salzhaltiger Medien

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Hydroxy- und Polyether-funktionalisierten Methacrylat-Derivaten zur Verdickung salzhaltiger Medien bei der Exploration von Erdöl- und/oder Erdgaslagerstätten.

Verdickte salzhaltige Medien sowie deren quervernetzte Gele werden in vielen Verfahrensschritten im Upstream-Sektor der Ölindustrie, wie insbesondere bei der Exploration von Erdöl und Erdgas eingesetzt. Der verfahrenstechnische Hintergrund kann dabei sehr vielseitig sein, wie beispielsweise eine Filtratkontrolle, um ein Absickern des Mediums in die Bodenformation zu vermeiden, oder um gezielt über das Medium einen Druck in der Formation aufzubauen, um diese beim Hydraulic Fracturing „aufzubrechen“ und damit deren Produktivität bzgl. der Bodenschatzförderung zu verbessern. Bei der letztgenannten Anwendung werden dem verdickten Medium oft auch Sandpartikel (sog. Proppants) zugegeben, die über dessen Viskosität in Schwebe gehalten werden und dann in die aufgebrochenen Formationsrisse und Spalten eingelagert werden, um ein Schließen der Öffnungen zu vermeiden. Oft werden Salzlösungen wegen ihres erhöhten spezifischen Gewicht eingesetzt, um u. a. den Überdruck aus der erbohrten Bodenformation im Bohrloch zu kompensieren, d.h. um die Bohrung besser kontrollieren zu können.

Eine besondere Herausforderung stellt dabei die Verdickung und insbesondere die Gelbildung in Salzlösungen mit hohem Salzsättigungsgrad dar, wie den in der Öl- und Gasfeldexploration häufig eingesetzten Lösungen von Calciumchlorid, Calciumbromid oder Zinkbromid, deren Mischungen untereinander oder auch Caesiumformiat. Diese sog. „schweren Brines“ sind hier definiert mit einer spezifischen Dichte zwischen 1,20 und 2,50 kg pro Liter, was der industriespezifischen Angabe in US Pounds per Gallon (ppg) von 10.0

bis 20.7 ppg entspricht. Die Problematik, hydrophile Substanzen in diesen Salzlösungen in Lösung zu bringen bzw. zu hydratisieren - wie es bei verdickenden Polymeren in der Regel der Fall ist -, wird insbesondere darin erkennbar, dass ein Grossteil des Wassers, und bei gesättigten Salzlösungen praktisch das gesamte „freie“ Wasser, in der Hydrathülle der Salzionen gebunden ist und deshalb kaum oder kein Wasser für einen zusätzlichen Löse- oder Hydratationsprozess zur Verfügung steht. Zudem weisen insbesondere Zinkbromid-Brines extrem saure pH-Werte auf; viele zur Verdickung grundsätzlich geeignete polymere Moleküle werden bei diesen pH-Werten gespalten, was sie für diesen speziellen Fall ungeeignet macht. Dies trifft insbesondere auch unter den Bedingungen erhöhter Temperaturen zu, wie sie mit zunehmender Teufe (Bohrtiefe) auftreten.

Um eine ausreichende Viskosität zu erhalten, werden oft wasserlösliche Polymere eingesetzt, wobei die hydratisierten Polymere anschließend quervernetzt werden. Oft werden Polysaccharide sowie deren Derivate eingesetzt, wie Guar, Guarderivate oder auch Hydroxyethylcellulose, die im Falle eines natürlichen Ursprungs als „Biopolymere“ bezeichnet werden. Die Quervernetzung kann unter anderem über eine Esterbildung der Polyhydroxy-Moleküle erreicht werden, wie z.B. über die Bildung von Boraten, Titanaten oder Zirkonaten (US 3,888,312, US 4,462,917, US 4,579,670). Diese Vorgehensweise funktioniert für die Herstellung von Gelen ausgezeichnet, wenn die Salzlösungen eine geringere Dichte aufweisen, wie bei Natriumchlorid- oder Kaliumchlorid-Lösungen; erfahrungsgemäß ist diese aber bei vielen schweren Brines, insbesondere den Zinkbromid-haltigen Varianten, praktisch nicht anwendbar.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von stabilen Gelen stellt die Verwendung von Graft-Polymeren (Pfropfpolymeren) aus Hydroxyalkylcellulose, Guar oder Hydroxypropylguar dar, denen eine Vinylphosphonsäure „aufgepfropft“ wurde. Eine Quervernetzung erfolgt in diesem Fall in Gegenwart von bivalenten Kationen über die Zugabe von Lewis-Basen oder Broensted-Lowry-Basen (US 5,304,620). Diese genannten Pfropfpolymere haben jedoch den wirtschaftlichen Nachteil, sehr teuer zu sein. Auch ist der praktische Einsatz dieser Verfahrensweise nicht unproblematisch, da die Polymere in fast gesättigten oder gesättigten Salzlösungen kaum oder aber nur sehr zeitaufwendig hydratisiert werden können.

Um diese Problematik der Löslichkeit von polymeren Verbindungen in Salzlösungen zu umgehen, wurden auch weniger komplexe Moleküle, wie Surfactants als sog. viskoelastische Tensidsysteme (VES) zur Verdickung von Brines eingesetzt. Zwar sind mit VES keine hochviskosen quervernetzten Gele herstellbar, aber ihre unproblematische Löslichkeit in schweren Salzlösungen lässt in der Praxis oft Zugeständnisse hinsichtlich der erreichten Viskosität zu. VES sind nämlich in der Lage, „stäbchenförmige“ oder „wurmartige“ Mizellen zu bilden und so die Lösung zu verdicken. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit dem Einsatz von VES im Ölfeld-Bereich beschäftigen. Beispielhaft seien in diesem Zusammenhang US 4,965,389, US 2002/0033260, US 2003/0236174, US 6,762,154, WO 98/56 497 A1, US 5,964,295 und US 6,509,301 genannt.

Auch die ursprünglich als besonders geeignet angesehenen VES-Systeme haben sich bei der Verdickung von wasserbasierten Spülungen und insbesondere Brines und Fracturing Fluids allerdings ebenfalls nur eingeschränkt bewährt. In der Regel ist nämlich eine hohe Tensidkonzentration notwendig, um eine ausreichende Verdickung zu erreichen. Hochviskose Gele auf Basis quervernetzter Polymere können mit VES kaum hergestellt werden. Außerdem sind die mit VES verdickten Lösungen meist nur sehr wenig temperaturstabil und die Viskosität bricht zusammen, weil die Tenside aus der Wasserphase separieren. Hinzu kommt, dass insbesondere für die sog. Brines sehr spezielle Tensid-Formulierungen

notwendig sind, weshalb derartige Formulierungen auch nur für sehr spezielle Systeme, d.h. abhängig vom eingesetzten Salz, und in einem äußerst engen Bereich der tolerierten Salzkonzentrationen eingesetzt werden können. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass viele unterschiedliche Produkte und Systeme notwendig sind, um den Anforderungen der Praxis gerecht zu werden, was natürlich auch unter wirtschaftlichen Aspekten als sehr nachteilig anzusehen ist.

Die Idee, zur Stabilisierung des Bohrloches während des Bohrvorganges reaktive Komponenten in das Bohrloch einzupumpen und subterrän über eine Quervernetzung zur Reaktion zu bringen, ist in US 6,702,044 beschrieben. Dabei werden wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere zusammen mit einem polymeren kationischen Katalysator verwendet; diese erhärten bei der Quervernetzung und konsolidieren so die instabile Formation. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen ist diese Verfahrensweise allerdings nicht für die Herstellung von hochviskosen Gelen in schweren Salzlösungen anwendbar.

Um den Wasserzufluss in Öl- und Gas-Reservoirs zu unterdrücken (Water Shut-off), wurde in US 6,843,841 vorgeschlagen, ein wasserlösliches Polymer auf Polyacrylchemie-Basis zusammen mit einem nicht toxischen Quervernetzer basierend auf Chitosan in die Bodenformation einzupumpen und dort zeitlich verzögert durch Quervernetzung zu gelieren. Wie oben mehrfach verdeutlicht, ist auch diese Verfahrensweise aber für schwere Brines wegen der limitierten Löslichkeit/Hydratation der Polymere nicht einsetzbar.

Aus US 4,463,152 sind Copolymere aus Acrylamid und Alkylpoly(etheroxy)acrylaten bekannt, die als Viskositätserhöhende Mittel in Wasser und wässrigen Lösungen mit Gehalten an anorganischen Elektrolyten eingesetzt werden können. Hinweise darauf, dass die Copolymere auch in hoch salzhaltigen Brines bei der Exploration von Erdöl- und/oder Erdgaslagerstätten eingesetzt werden können, sind dieser Druckschrift nicht zu entnehmen.

US 4,268,641 offenbart Copolymere aus Acrylsäure und Acrylaten, die als Verdicker eingesetzt werden können. Es ist angegeben, dass Wasser/Kohlenwasserstoffemulsionen mit den beschriebenen Copolymeren verdickt werden können. Dabei stehen allerdings Emulsionen im Vordergrund, die als Druckertinten eingesetzt werden. Ein Zusammenhang mit der Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgaslagerstätten kann im gesamten Dokument nicht festgestellt werden. Auch werden keine Hinweise darauf gegeben, dass die Copolymere zur Verdickung salzhaltiger Medien eingesetzt werden können, die eine bestimmte spezifische Dichte aufweisen.

Die in DE 102 29 837 A1 beschriebenen polymeren acrylamidfreien Wasserrückhaltemittel sind unter anderem für Bohrspülungen im Hochtemperaturbereich geeignet. Der Einsatz der Polymere zielt auf die Verdickung von Bohrspülungen ab, die Alkaliformiate als Beschwerungsmittel enthalten. Hochsalzhaltige Brines und insbesondere salzhaltige Medien sind nicht offenbart. Es wird lediglich ein Hinweis darauf gegeben, dass die Mittel auch in Medien mit Elektrolytgehalten zwischen 50 ppm und deren Sättigung eingesetzt werden können.

Auch US 4,792,593 befasst sich mit Acrylamid/Acrylatcopolymeren, wobei es sich insbesondere um Terpolymere von Acrylamid/Acrylsäuresalzen und nichtionischen oberflächenaktiven Monomeren handelt. Im Vordergrund stehen insbesondere solche Terpolymere, die Alkylpoly(etheroxy)acrylatgruppen aufweisen. Methacrylate sind nicht Gegenstand der Offenbarung. Die Terpolymere werden als Viskosifier von Salzwasser verwendet. Als bevorzugter Vertreter des Alkylpoly(etheroxy)acrylatmonomers wird unter anderem auch eine Methylvariante genannt, bei der es sich in Verbindung mit dem Acrylamidmonomer um ein Methacrylat-Derivat handelt. Es ist nicht vorbeschrieben, dass sich dieses Derivat auch für schwersalzhaltige Medien eignet.

US 6,702,044 schließlich beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von Formationen während des Bohrvorganges. Zu diesem Zweck werden

polymere kationische Katalysatoren eingesetzt, die als Protonen-Akzeptoren und -Donatoren fungieren können und an Tone oder Sandstein adsorbieren, sowie wasserlösliche oder dispergierbare Polymere, mit der Fähigkeit zur Quervernetzung in Verbindung mit hitzehärtbaren Harzen. Als typische Vertreter des genannten Katalysators sind

Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) und Poly(dimethylaminopolymethacrylat) genannt. Ein Zusammenhang mit hochsalinen Medien bzw. der Fähigkeit derartiger Verbindungen, salzhaltige Medien zu verdicken, ist nicht festzustellen.

Grundsätzlich sind auch beim Einsatz von nicht-polymeren, also monomeren Verbindungen zur Herstellung von hochviskosen Gelen in schweren Brines Löslichkeitsprobleme die Regel und viele unterschiedliche Varianten kommen daher nicht in Frage, weil sie in den hochsalinaren Systemen entweder nicht löslich oder nicht dispergierbar sind. Bei einer Verwendung von reaktiven Verbindungen, wie reaktiven Monomeren, müssen zusätzlich Aspekte hinsichtlich des Gesundheits- und Umweltschutzes erfüllt sein, um eine wirtschaftlich relevante Alternative darstellen zu können.

Aufgrund der geschilderten Nachteile des Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein chemisches System und eine entsprechende Verfahrensweise für die Bildung von hochviskosen Gelen in schweren Salzlösungen zu entwickeln, mit denen insbesondere die Nachteile im Upstream-Sektor der Ölindustrie, also bei der Erschliessung der Erdöl- oder Ergas-Lagerstätte, möglichst ausgeschlossen werden.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch die Verwendung von Hydroxy- und Polyether-funktionalisierten Methacrylat-Derivaten zur Verdickung salzhaltiger Medien bei der Exploration von Erdöl und/oder Erdgaslagerstätten, wobei die salzhaltigen Medien eine spezifische Dichte von 1,2 bis 2,5 kg/L aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Hydroxy- und Polyether (PE)-funktionalisierte Methacrylat-Derivate nicht nur eine sehr gute Löslichkeit in den im Upstream-Sektor der Ölindustrie üblicherweise eingesetzten schweren

Salzlösungen (Heavy Brines), wie insbesondere Calciumchlorid, Calciumbromid oder Zinkbromid sowie deren Mischungen und bei Bedingungen einer spezifischen Dichte zwischen 1,20 und 2,50 kg pro Liter zeigen, sondern dass diese auch subterranean polymerisiert werden können. Es war nicht vorhersehbar, dass die entstehenden hochmolekularen Polymere nicht aus den Salzlösungen ausfallen, sondern homogene hochviskose quervernetzte Gele entstehen, die eine hohe Temperaturstabilität besitzen. Außerdem kann abhängig von der Wahl der quervernetzenden difunktionalen Methacrylat-Derivate und insbesondere der Länge der Polyethylenglycol-Ketten zwischen den beiden Methacrylatfunktionen die Gelstruktur mit Hilfe handelsüblicher Oxidationsmitteln, sog. Breaker, die oft zur zeitlichen Verzögerung eingekapselt sind, gebrochen werden, wodurch ein verfahrenstechnisch gewünschtes Entfernen der Salzlösung aus dem zu erschliessenden Bohrloch, bspw. durch Abpumpen, erleichtert wird.

Als besonders geeignete Methacrylat-Derivate haben sich mono- und/oder difunktionale Varianten erwiesen. Dabei kommen erfindungsgemäß als monofunktionale Methacrylat-Derivate insbesondere Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) sowie deren Polyether (PE)-Derivate in Frage, wie sie vorzugsweise deren Endgruppen-geschützte Polyethylenglycol (PEG)-Derivate, wie MPEG-200-Methacrylat (Methacrylat = MA), MPEG-400-MA oder MPEG-750-MA darstellen. Aus wirtschaftlichen Gründen wird man bestrebt sein, bevorzugt HEMA einzusetzen, wobei u. a. die längerkettigen PE-Derivate oder stickstoffhaltigen Methacrylat-Derivate notwendig sein können, um das entstehende Polymer in bestimmten Fällen in Lösung zu halten. Bei der Verwendung von PE-Derivaten, insbesondere der längerkettigen Varianten, kann das Polymer und damit die Gelstruktur gut oxidativ abgebaut werden, was für bestimmte Einsatzgebiete verfahrenstechnisch wünschenswert ist.

Als difunktionale Methacrylat-Derivate (DMA) sind insbesondere Verbindungen geeignet, bei denen die beiden Methacrylatgruppen über eine PE-Gruppe verbunden sind, wie insbesondere Ethylenglycol-Gruppen: Ethylenglycol-DMA, Di-, Tri- und Tetraethylethylenglycol-DMA sowie die längerkettigen PEG-

Derivate, PEG-200-DMA, PEG-400-DMA oder PEG-600-DMA. Man wird insbesondere Derivate mit längeren PEG-Gruppen wählen, wenn ein Brechen der Gelstruktur mit Oxidationsmitteln beabsichtigt ist.

Je nach gewünschter Viskosität und Struktur des Gels sollte eine bestimmte Konzentration sowie ein bestimmtes Verhältnis von mono- und difunktionalen Methacrylaten gewählt werden, die allerdings in breiten Bereichen schwanken können. Die vorliegende Erfindung sieht eine bevorzugte Konzentration zwischen 1 und 10 Vol.-% vor, wobei Konzentrationen zwischen 2 und 6 Vol.-% besonders geeignet sind. Das Verhältnis von mono- zu difunktionalen Methacrylat-Derivaten im salzhaltigen Medium sollte 100 bis 1 : 1 und bevorzugt 50 bis 5 : 1 betragen.

Ein erfindungswesentliches Merkmal ist in der spezifischen Dichte der salzhaltigen Medien zu sehen. In bevorzugten Fällen sollte diese zwischen 1,4 und 2,3 kg/l und vorzugsweise zwischen 1,7 und 2,3 kg/l betragen.

Die vorliegende Erfindung sieht ebenfalls vor, die Methacrylat-Derivate dem salzhaltigen Medium in einer Menge von 0,5 bis 15 Vol.-% und vorzugsweise in Mengen zwischen 1,0 und 10 Vol.-% zuzusetzen.

Nicht zuletzt, um den quervernetzten Polymeren eine Affinität zu bestimmten Oberflächen (metallisch oder mineralisch) zu verleihen oder um – wie bereits oben erwähnt - das entstehende Polymer vor einer Präzipitation aus der Salzlösung zu schützen, können neben den monofunktionalen Hydroxy- und/oder Polyether-funktionalisierten Methacrylat-Derivaten auch andere Methacrylat-Derivate zugesetzt werden, die nicht Hydroxy- und/oder Polyether-funktionalisiert sind. Hierfür eignen sich insbesondere Methacrylsäure, C₁-C₁₀-Alkyl-substituierte und/oder stickstoffhaltige Methacrylat-Derivate, wie 3-Trimethylaminopropyl-Methacrylamidchlorid (MAPTAC), 3-Dimethylaminopropyl-Methacrylamid (DAPMA), 2-Trimethylaminoethyl-Methacrylchlorid (TMAEMC), 2-Dimethylaminoethyl-Methacrylat (DMAEMA) oder N-(2-Methacryloyloxyethyl)-Ethylenharnstoff (MEEU). Um eine Gelbildung nicht zu stark zu unterdrücken, sollte der erfindungsgemäße Anteil dieser

anderen Methacrylat-Derivate max. 40 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Hydroxy- und Polyether-funktionalisierten Methacrylat-Derivate betragen.

Als stickstoffhaltiges Methacrylat-Derivat, das als Quervernetzer fungieren kann, kommt das Harnstoff-Derivat N-(2-Methacryloyloxyethyl)-Ethylenharnstoff (MEEU, Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer 6852-O und 6844-O) in Frage, welches ebenfalls eine ausgesprochen gute Löslichkeit in den beschriebenen schweren Salzlösungen besitzt.

Die Polymerisation und damit die Verdickung erfolgt erfindungsgemäß mit Hilfe radikalischer Polymerisationsstarter. Geeignet sind insbesondere Azo-Verbindungen, wie 2,2'-Azobis (2-Aminopropan)-Dihydrochlorid. Für die Verdickung empfehlen sich allgemein Temperaturbereiche $>55^{\circ}\text{C}$, wobei ein Bereich zwischen 40 und 100°C als besonders geeignet anzusehen ist. Dabei ist die Möglichkeit des temperaturinduzierten Reaktionsstartes von besonderem Interesse, da die Lösung dünn in die Formation eingepumpt werden kann und erst in der Formation und an der gewünschter Stelle bei gleichzeitig erhöhter Temperatur im Bohrloch zu einer hoch viskosen Flüssigkeit oder zu einem quervernetzten Gel verdickt werden kann. Ggf. können Oxidationsmittel (Breaker) zum zeitlich verzögerten Abbau der verdickten Flüssigkeit vor dem Einpumpen in die Formation in der Salzlösung suspendiert werden, wofür sich Peroxide oder Hypochlorite besonders eignen.

Die potentiellen Anwendungsgebiete der Verwendung gemäß vorliegender Erfindung bei der Erdöl- und Erdgasexploration sind die Verdickung und Gelbildung von allen wässrigen Medien, die schwere Salzlösungen enthalten, und insbesondere von Completion Brines, Drilling- und Drill-In-Fluids, Fracturing Fluids, Säuren, insbesondere mit „Heavy Brines“ beschwerte Säuren, oder Stimulation Fluids.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung in Säuren, die mit Brines, insbesondere Zinkbromid, Calciumbromid oder Calciumchlorid, beschwert

sind, vorzugsweise im Zusammenhang mit der Säurebehandlung (Acidizing) einer carbonathaltigen Bodenformation zur Verbesserung der Produktivität.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Vorteile der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:**Beispiel 1:**

Zu 100 ml Zinkbromid/Calciumbromid Brine mit einer spezifischen Dichte von 2,06 kg/l (17,2 US pounds per gallon, ppg) wurden 3,0 g Hydroxyethylmethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM 903) und 0,6 g Polyethylenglycol-600-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer D 1120) als Quervernetzer gegeben und auf dem Magnetrührer bei Raumtemperatur bis zur Ausbildung einer klaren Lösung gerührt. 0,25 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid (Handelsprodukt der Fa. Wako Chemicals GmbH: Wako V-50) als Starter wurden in 2 ml Leitungswasser gelöst und anschließend die klare Lösung in den gerührten Brine gegeben.

Der die beschriebenen Komponenten enthaltende Brine wurde dann unter leichtem Rühren auf dem Magnetrührer erwärmt. Bei einer Temperatur von ca. 65°C (140°F) startete die Reaktion und es bildete sich ein hochviskoses, stabiles, nahezu „schnittfestes“ Gel aus.

Das erhaltene Gel wurde 72 Stunden bei 150°C (300°F) in den Trockenschrank gestellt, worauf die Gelstruktur noch intakt war. Die verdickte Salzlösung zeigte keine Synerese.

Beispiel 2a:

Zu 100 ml gesättigtem Calciumbromid Brine mit einer spezifischen Dichte von 1,70 kg/l (14,2 US pounds per gallon, ppg) wurden 3,2 g Hydroxyethylmethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM 903) und 0,5 g Polyethylenglycol-400-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer MFM 409) als Quervernetzer gegeben und auf dem Magnetrührer bei Raumtemperatur bis zur Ausbildung einer klaren Lösung gerührt. 0,25 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid (Handelsprodukt der Fa. Wako Chemicals GmbH: Wako V-50) als Starter wurden in 2 ml Leitungswasser gelöst und anschließend die klare Lösung in den gerührten Brine gegeben.

Nach Erwärmung gemäß Beispiel 1 auf ca. 65°C (140°F) startete die Reaktion und es bildete sich ein hochviskoses, stabiles, nahezu „schnittfestes“ Gel aus, welches 72 h bei 150°C (300°F) stabil war.

Beispiel 2b:

In diesem Beispiel wird gezeigt, wie die Viskosität der verdickten Salzlösung einfach durch die Reduzierung der Konzentration an Quervernetzer eingestellt werden kann.

Der Versuchsansatz war identisch mit Beispiel 2a, jedoch wurde die Zugabe an Quervernetzer, Polyethylenglycol-400-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer MFM 409), von 0,5g auf 0,05 g reduziert.

Es bildete sich eine stark verdickte Salzlösung, aus, die jedoch kein „schnittfestes“ Gel mehr war

Beispiel 3:

Zu 100 ml gesättigtem Zinkbromid Brine mit einer spezifischen Dichte von 2,30 kg/l (19,2 US pounds per gallon, ppg) wurden 5,0 g Hydroxyethylmethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM 903) und 0,8 g Polyethylenglycol-200-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer D 1133) als Quervernetzer gegeben und auf dem Magnetrührer bei Raumtemperatur bis zur Ausbildung einer klaren Lösung gerührt. 0,25 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid (Handelsprodukt der Fa. Wako Chemicals GmbH: Wako V-50) als Starter wurden in 2 ml Leitungswasser gelöst und anschließend die klare Lösung in den gerührten Brine gegeben. Nach Erwärmung gemäß Beispiel 1 auf ca. 65°C (140°F) startete die Reaktion und es bildete sich ein hochviskoses, stabiles, „schnittfestes“ Gel aus. Die Temperaturstabilität war vergleichbar mit denen der Beispiele 1 und 2.

Beispiel 4a (Vergleich):

Zu 100 ml gesättigtem Calciumchlorid Brine mit einer spezifischen Dichte von 1,39 kg/l (11,6 US pounds per gallon, ppg) wurden 3,0 g Hydroxyethylmethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM 903) und 0,8 g Polyethylenglycol-400-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer MFM 409) als Quervernetzer gegeben und auf dem

Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. 0,25 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid (Handelsprodukt der Fa. Wako Chemicals GmbH: Wako V-50) als Starter wurden in 2 ml Leitungswasser gelöst und anschließend die klare Lösung in den gerührten Brine gegeben.

Nach Erwärmung gemäß Beispiel 1 auf ca. 65°C (140°F) startete die Reaktion. Es bildete sich kein Gel, sondern die Salzlösung trübte sich ein und es bildete sich ein weißer Niederschlag, der nicht verdickend oder gelbildend wirkte. Vielmehr präzipitierte das entstandene Polymer aus der Salzlösung.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen, wie die Praecipitation durch den Zusatz von PE- oder stickstoffhaltigen Methacrylat-Derivaten im Rahmen der Erfindung verhindert werden kann.

Beispiel 4b:

Zu 100 ml gesättigtem Calciumchlorid Brine mit einer spezifischen Dichte von 1,39 kg/l (11,6 US pounds per gallon, ppg) wurden 1,0 g Hydroxyethylmethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM 903), 4,0 g einer 50%-igen wässrigen Lösung von MPEG-750-Methacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Rohamere 6850-O) sowie 0,8 g Polyethylenglycol-600-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer D 1120) als Quervernetzer gegeben und auf dem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. 0,25 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid (Handelsprodukt der Fa. Wako Chemicals GmbH: Wako V-50) als Starter wurden in 2 ml Leitungswasser gelöst und anschließend die klare Lösung in den gerührten Brine gegeben.

Nach Erwärmung gemäß Beispiel 1 auf ca. 65°C (140°F) startete die Reaktion und es bildete sich im Gegensatz zu Beispiel 4a ein hochviskoses, stabiles, „schnittfestes“ Gel aus, das eine milchige Trübung aufwies. Die Temperaturstabilität war vergleichbar mit denen der Beispiele 1 bis 3.

Beispiel 4c:

Zu 100 ml gesättigtem Calciumchlorid Brine mit einer spezifischen Dichte von 1,39 kg/l (11,6 US pounds per gallon, ppg) wurden 2,5 g Hydroxyethylmethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM

903), 0,65 g 2-Dimethylaminoethyl-Methacrylat (DMAEMA, Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer BM 601) sowie 0,5 g Polyethylenglycol-400-Dimethacrylat (Handelsprodukt der Fa. Degussa AG: Mhoromer MFM 409) als Quervernetzer gegeben und auf dem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. 0,25 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)-dihydrochlorid (Handelsprodukt der Fa. Wako Chemicals GmbH: Wako V-50) als Starter wurden in 2 ml Leitungswasser gelöst und anschließend die klare Lösung in den gerührten Brine gegeben.

Nach Erwärmung gemäß Beispiel 1 auf ca. 65°C (140°F) startete die Reaktion und es bildete sich im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel 4a ein hochviskoses, stabiles und „schnittfestes“ Gel aus, das eine milchige Trübung aufwies. Die Temperaturstabilität war vergleichbar mit denen der Erfindungsbeispiele 1 bis 3.

Patentansprüche

1. Verwendung von Hydroxy- und Polyether-funktionalisierten Methacrylat-Derivaten zur Verdickung salzhaltiger Medien bei der Exploration von Erdöl- und/oder Erdgaslagerstätten, wobei die salzhaltigen Medien eine spezifische Dichte von 1,2 bis 2,5 kg/L aufweisen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um mono- und/oder difunktionale Methacrylat-Derivate handelt, wobei die monofunktionalen Derivate insbesondere ausgewählt werden aus der Reihe Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Hydroxypropylmethacrylat (HPMA), sowie deren Polyether-Derivate und insbesondere endgruppengeschützte Polyethylenglycol (PEG)-Derivate wie z. B. MPEG-200-Methacrylat, MPEG-400-Methacrylat oder MPEG-750-Methacrylat darstellen, und die difunktionalen Derivate aus der Reihe der Verbindungen stammen, bei denen die beiden Methacrylatgruppen über eine Polyethergruppe verbunden sind und insbesondere über Polyethylen - sowie Polypropylenglycolgruppen, wie z. B. Ethylenglycol-Dimethylacrylat, Di-, Tri- und Tetraethylenglycol-Dimethylacrylat sowie längerkettige PEG-Derivate wie PEG-200 Dimethylacrylat PEG-400 Dimethylacrylat oder PEG-600 Dimethylacrylat.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis von mono- zu difunktionalen Methacrylat-Derivaten im salzhaltigen Medium 100 bis 1:1 und vorzugsweise 50 bis 5:1 beträgt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das salzhaltige Medium eine spezifische Dichte zwischen 1,4 und 2,3 kg/L und bevorzugt zwischen 1,7 und 2,3 kg/L aufweist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrylat-Derivate dem salzhaltigen Medium

in einer Menge von 0,5 bis 15 Vol.-% und vorzugsweise von 1,0 bis 10 Vol.-% zugesetzt wird.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrylat-Derivate gemeinsam mit anderen nicht Hydroxy- und/oder Polyether-funktionalen Methacrylat-Derivaten eingesetzt werden, wobei die anderen Methacrylat-Derivate ausgewählt werden aus der Reihe Methacrylsäure, der Alkyl-substituierten und/oder der stickstoffhaltigen Methacrylat-Derivate, wie z.B. 3-Trimethylaminopropyl Methacrylamidchlorid, 3-Dimethylaminopropyl Methacrylamid, 2-Dimethylaminoethyl Methacrylchlorid, 2-Dimethylaminoethyl-Methacrylat oder N-(2-Methacryloyloxyethyl) Ethylenharnstoff ausgewählt werden.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die anderen nicht hydroxy- und/oder polyetherfunktionalen Methacrylat-Derivate dem salzhaltigen Medium in einer Menge bis max. 40 Gew.-% und vorzugsweise in einer Menge zwischen 5 und 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Methacrylat-Derivaten, zugesetzt werden.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdickung als Gelbildung erfolgt, was vorzugsweise mit Hilfe von Radikalstartern, wie z. B. 2,2'-Azobis(2-Aminopropan)-Dihydrochlorid und/oder erhöhten Temperaturen vorzugsweise im Bereich von 4 bis 100 °C vorgenommen wird.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in wässrigen Medien und vorzugsweise in Completion Brines, Drilling- und Drill-In-Fluids, Fracturing Fluids, Stimulation Fluids und Säuren, insbesondere mit hohem Salzgehalt.
10. Verwendung nach Anspruch 9 in Säuren, die mit Brines, insbesondere Zinkbromid, Calciumbromid oder Calciumchlorid, beschwert sind,

vorzugsweise im Zusammenhang mit der Säurebehandlung (Acidizing) einer carbonathaltigen Bodenformation zur Verbesserung der Produktivität.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass dem Medium vor dessen Einbringen in das Bohrloch mindestens ein anorganischer Radikalbildner und/oder ein Oxidationsmittel aus der Reihe der Peroxide oder Hypochlorite, vorzugsweise in Suspension, zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/005305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K8/12 C09K8/60 C09K8/68		
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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 463 152 A (SCHULZ DONALD N [US] ET AL) 31 July 1984 (1984-07-31) column 1, line 49 - column 2, line 38; claims 1-9; examples 3-6	1-11
A	US 2003/236172 A1 (TEMPLE COLIN [GB] ET AL) 25 December 2003 (2003-12-25) paragraphs [0015], [0016]; claims 1-19; tables 1-7	1-11
A	GB 2 351 098 A (SOFITECH NV [BE]) 20 December 2000 (2000-12-20) page 4; claims 1-5; examples 1-8	1-11
☐ 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 document 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 11 September 2007		Date of mailing of the international search report 18/09/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Wengeler, Heinz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/005305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4463152	A	31-07-1984	NONE
US 2003236172	A1	25-12-2003	AU 2003242830 A1 06-01-2004
		BR 0311169 A	15-03-2005
		CA 2488090 A1	31-12-2003
		EP 1539901 A1	15-06-2005
		WO 2004000968 A1	31-12-2003
		MX PA04012412 A	19-04-2005
		US 2004002426 A1	01-01-2004
GB 2351098	A	20-12-2000	AU 769301 B2 22-01-2004
		AU 6428000 A	09-01-2001
		BR 0011751 A	30-04-2002
		CA 2377504 A1	28-12-2000
		WO 0078890 A1	28-12-2000
		EP 1194497 A1	10-04-2002
		MX PA01013202 A	14-07-2003
		NO 20016190 A	15-02-2002
		OA 11969 A	17-04-2006
		US 6884760 B1	26-04-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/005305

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K8/12 C09K8/60 C09K8/68

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 463 152 A (SCHULZ DONALD N [US] ET AL) 31. Juli 1984 (1984-07-31) Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 2, Zeile 38; Ansprüche 1-9; Beispiele 3-6	1-11
A	US 2003/236172 A1 (TEMPLE COLIN [GB] ET AL) 25. Dezember 2003 (2003-12-25) Absätze [0015], [0016]; Ansprüche 1-19; Tabellen 1-7	1-11
A	GB 2 351 098 A (SOFITECH NV [BE]) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) Seite 4; Ansprüche 1-5; Beispiele 1-8	1-11

☐ 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 älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. September 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/09/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wengeler, Heinz

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/005305

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4463152 A	31-07-1984	KEINE	
US 2003236172 A1	25-12-2003	AU 2003242830 A1	06-01-2004
		BR 0311169 A	15-03-2005
		CA 2488090 A1	31-12-2003
		EP 1539901 A1	15-06-2005
		WO 2004000968 A1	31-12-2003
		MX PA04012412 A	19-04-2005
		US 2004002426 A1	01-01-2004
GB 2351098 A	20-12-2000	AU 769301 B2	22-01-2004
		AU 6428000 A	09-01-2001
		BR 0011751 A	30-04-2002
		CA 2377504 A1	28-12-2000
		WO 0078890 A1	28-12-2000
		EP 1194497 A1	10-04-2002
		MX PA01013202 A	14-07-2003
		NO 20016190 A	15-02-2002
		OA 11969 A	17-04-2006
		US 6884760 B1	26-04-2005