



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 012 425 T2 2009.04.23**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 668 064 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 79/02 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 012 425.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB2004/003730**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 768 279.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/023904**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.09.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.03.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.06.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.04.2009**

(30) Unionspriorität:
0320496 02.09.2003 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(73) Patentinhaber:
RHODIA UK LTD., Watford, Hertfordshire, GB

(72) Erfinder:
**DAVIS, Keith, Staffs. DY7 6BP, GB; WOODWARD,
Gary, Northwich cheshire CW9 5QR, GB; HARDY,
Julie, Dudley West Midlands DY1 3LX, GB;
CARMICHAEL, Kim, Whoberley Coventry CV5
8BL, GB; OTTER, Graham, Catshill Bromsgrove
B45 1PB, GB**

(74) Vertreter:
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(54) Bezeichnung: **NEUE POLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

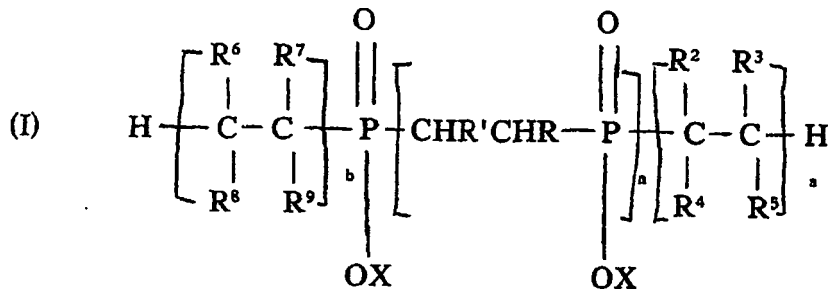
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Polymere, ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerer und die Verwendung dieser Polymeren.

[0002] Die WO 01/57050 offenbart ein telomeres Copolymeres, das einen zentralen Block der Formel $-PO_2X-[CHRCHR'PO_2X]_n-$ umfasst, und es wird ein Telomeres gebildet durch Addition eines Monomeren an beiden Seiten dieses zentralen Blockes.

[0003] Die Erfindung stellt daher ein Polymeres der Formel (I) bereit



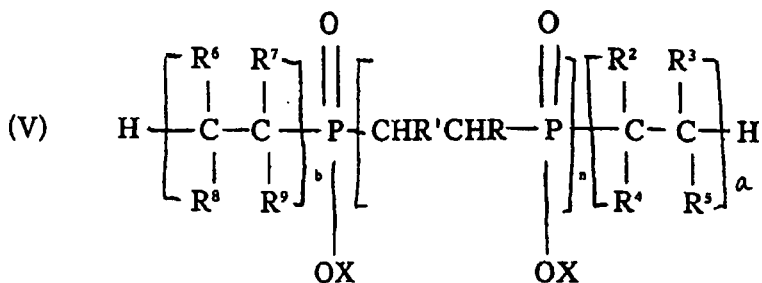
worin R und R' jeweils unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe, oder einer Hydroxy- oder Carboxy-substituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe, mit der Maßgabe, dass R und R' zusammen eine Gesamtzahl von weniger als 23 Kohlenstoffatomen aufweisen und n größer als 1 ist;

X ist Wasserstoff oder ein Kation oder eine Alkylgruppe;

einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 ist eine Phosphonat- oder Sulfonatgruppe, und die restlichen von R^2, R^3, R^4, R^5 sind jeweils unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Alkoxy, Hydroxy, Hydroxy- oder Carboxy-substituiertem Alkyl, Phosphonat- oder Sulfonatgruppen, und a ist eine Zahl von 1 bis 5;

R^6, R^7, R^8, R^9 sind jeweils unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Hydroxy, Alkoxy, Hydroxy- oder Carboxy-substituierten Alkyl- oder Carboxygruppen, und b ist eine Zahl von 5 bis 200.

[0004] Weiterhin bereitgestellt wird ein Polymeres der Formel (V)



worin R und R' jeweils unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe, einer Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe, oder einer Hydroxy- oder Carboxy-substituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe, mit der Maßgabe, dass R und R' zusammen eine Gesamtzahl von weniger als 23 Kohlenstoffatomen aufweisen und n größer als 1 ist;

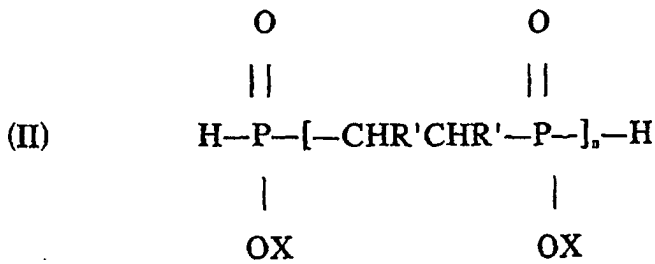
X ist Wasserstoff oder ein Kation oder eine Alkylgruppe;

R^2, R^3, R^4, R^5 sind jeweils unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Alkoxy, Hydroxy, Hydroxy- oder Carboxy-substituiertem Alkyl, Phosphonat- oder Sulfonatgruppen, und a ist eine Zahl von 1 bis 5;

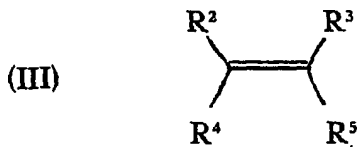
R^6, R^7, R^8, R^9 sind jeweils unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Hydroxy, Alkoxy, Hydroxy- oder Carboxy-substituierten Alkyl-, Sulfonat- oder Carboxygruppen, und b ist eine Zahl von 5 bis 200.

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Polymeren der Formel (I) oder der Formel (V), wobei das Verfahren die Reaktion umfasst von:

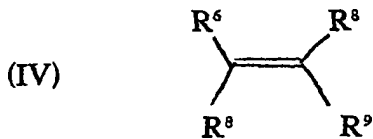
1) einer Verbindung der Formel (II)



worin R, R', n und X die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel (I) bzw. (V); mit 2) einem Monomeren der Formel (III)



in Gegenwart eines Initiators; und nachfolgend die Umsetzung des Reaktionsproduktes von 1) und 2) mit einem weiteren Monomeren der Formel (IV)



worin R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel (I) bzw. (V).

[0006] Das Monomere (III) ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus Vinylphosphonsäure (VPA), Vinyliden-1,1-Diphosphonsäure (VDPA) und Vinylsulfonsäure (VSA).

[0007] Der Initiator ist vorzugsweise Natriumpersulfat (Na₂S₂O₈). Alternativ dazu kann der Initiator Wasserstoffperoxid, eine Azoverbindung, wie Azo-bis-isobutyronitril, ein organisches Peroxid oder eine Quelle von ultravioletter oder ionisierender Strahlung sein.

[0008] Das Monomere (IV) ist vorzugsweise eine ungesättigte Carbonsäure wie Acrylsäure. Alternativ dazu können andere ungesättigte Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren verwendet werden (wie Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Angelicasäure, Tiglinsäure und deren wasserlösliche Salze).

[0009] Die Reaktion kann bei einer Temperatur von 60 bis 110°C durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion bei einer Temperatur von etwa 95°C durchgeführt.

[0010] Nach der vorliegenden Erfindung hergestellte Polymere können zur Inhibierung von Ablagerungen in einem wässrigen System verwendet werden, zum Beispiel in Boilern, Kühlsystemen, Entsalzungsanlagen, geothermischen Wässern und Erdölfeld-Salzlösung.

[0011] Nach der vorliegenden Erfindung hergestellte Polymere können in funktionellen Flüssigkeiten auf wässriger Basis wie hydraulischen Flüssigkeiten, Gleitmitteln, Schneidflüssigkeiten und Erdölfeld-Bohrspülchlämmen verwendet werden.

[0012] Insbesondere können nach der vorliegenden Erfindung hergestellte Polymere bei der Auspreßbehandlung von Erdöl-Bohrlöchern verwendet werden. Sie sind besonders wirksam bei der Inhibierung der Bildung von Bariumsulfat-Ablagerungen und/oder Calciumcarbonat-Ablagerungen in Erdölfeldern. Beispielsweise wird das Loch in Ölbohrlöchern normalerweise mit einem wässrigen oberflächenaktiven Mittel ausgespült, um eine wasserbenetzbare Oberfläche zu erhalten, und wird dann anschließend mit einer Lösung des Inhibitors imprägniert. Dann werden Calciumsalze in situ gebildet, entweder durch Calcium in der Gesteinsformation (wenn letztere Kalkstein enthält) oder durch vorherige oder spätere Behandlung des Loches mit einer wässrigen Lösung eines Calciumsalzes (wenn die Gesteinsformation Sandstein enthält).

[0013] Wirksame Konzentrationen liegen typisch im Bereich von 1 bis 200 ppm. Zum Beispiel können 1,5 bis 20 ppm, bevorzugter 2 bis 10 ppm einen nützlichen Korrosionsschutz ergeben. Allerdings sind für einen vor-

beugenden Schutz gegen Ablagerungen in einem Ölfeld, in dem Bariumsulfat ein Problem ist, Konzentrationen im Bereich von 5 bis 500 ppm, speziell 8 bis 25 ppm, z. B. 10 bis 20 ppm bevorzugt.

[0014] Die Polymeren der vorliegenden Erfindung können in Kombination miteinander und/oder in Verbindung mit anderen Wasserbehandlungsmitteln verwendet werden, einschließlich: oberflächenaktive Mittel (z. B. C₁₀₋₂₀-Alkylbenzolsulfonate, C₁₀₋₂₀-Olefinsulfonate, C₁₀₋₂₀-Alkylsulfate, C₁₀₋₂₀-Alkyl-1 bis 15 Mol-Ethersulfate, C₁₀₋₂₀-Paraffinsulfonate, C₁₀₋₂₀-Seifen, C₁₀₋₂₀-Alkylphenolsulfate, Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate, Ligninsulfonate, Fettsäureestersulfonate, C₁₀₋₂₀-Alkylphenoethersulfate, C₁₀₋₂₀-Alkylethanolamidsulfate, C₁₀₋₂₀-alpha-Sulfofettsäuresalze, C₁₀₋₂₀-Acylsarcosinate, Isethionate, C₁₀₋₂₀-Acyltauride, C₁₀₋₂₀-Alkylhydrogenphosphate), nicht-ionische oberflächenaktive Mittel (z. B. ethoxylierte natürliche oder synthetische Fettsäuren, Ethoxy/Propylenoxy-Blockcopolymer, ethoxylierte Fettsäureamide, Mono- oder Dialkanolamide, Aminoxide und C₁₀₋₂₀-Acylsorbitan- und/oder -glycerylethoxylate), amphotere oberflächenaktive Mittel (z. B. Betaine, Sulfobetaine und/oder quaternisierte Imidazoline), und/oder kationische oberflächenaktive Mittel (z. B. Benzalkoniumsalze, C₁₀₋₂₀-Alkyltrimethylammoniumsalze und/oder C₁₀₋₂₀-Alkyltrimethyl- oder -tris(hydroxymethyl)phosphoniumsalze); Sequestriermittel, Chelatisierungsmittel, Korrosionsinhibitoren und/oder anderen Schwellenwertmittel (z. B. Natriumtripolyphosphat, Natriummethyldiamintetraacetat, Natriumnitilotriacetat, Tetrakaliumpyrophosphat, Acetodiphosphonsäure und deren Salze, Ammoniumtrismethylenphosphonsäure und deren Salze, Etyldiamintetrakis(methylenphosphon)säure und deren Salze, Diethylentriaminpentakis(methylenphosphon)säure, Hexamethyldiamintetrakis(methylenphosphon)säure, Bis-Hexamethylen-triaminpentakis(methylenphosphon)säure und Ethanolamin-bis(methylenphosphon)säure und deren Salze); Tolytriazol und Gemische von Nitrat-, Benzoat-, HHP- und/oder PTCB-Bioziden (z. B. Tetrakis(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze, Formaldehyd, Glutaraldehyd); oxidierende Biozide und/oder Bleichmittel (z. B. Chlor, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid, Natriumperborat); Schaumsteuerungsmittel wie Silicon-Antischaummittel, acetylenische Dirole; Sauerstofffänger wie Hydrazine und/oder Hydroxylamine; pH-Regulatoren und/oder Puffermittel wie Amine, Borste, Citrate und/oder Acetate; Chromsalze; Zinksalze; und/oder Wasserbehandlungsmittel wie polymere Dispergiermittel und Koagulatoren einschließlich Polymalein-, Polyacryl- und Polyvinylsulfonsäuren und deren Salze, Stärken und/oder Carboxymethylcellulose und/oder Molybdate. Die Erfindung stellt weiterhin Formulierungen bereit, die eine wirksame Menge eines erfindungsgemäßen Produktes wie zuvor beschrieben umfasst und ein beliebiges der zuvor genannten bekannten Wasserbehandlungsmittel. Derartige Formulierungen können zum Beispiel von 5 bis 95 Gewichts-% eines Produktes nach der vorliegenden Erfindung enthalten und 5 bis 90 Gewichts-% von einem oder mehreren der zuvor genannten Wasserbehandlungsmittel.

[0015] Nach einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Korrosions-inhibierendes Pigment bereit, das eine feste Zusammensetzung darstellt, hergestellt durch Reaktion einer konzentrierten wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymeren oder Telomeren nach der Erfindung mit einer Base oder einem Salz von Calcium, Zink, Barium, Aluminium oder einem anderen mehrwertigen Metall und Ausfällung eines festen Salzes.

[0016] Nach einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Korrosions-inhibierende Beschichtungszusammensetzung bereit, die ein Pigment enthält, wie in dem unmittelbar vorhergehenden Abschnitt beschrieben.

[0017] Das Korrosions-inhibierende Pigment kann gelöst oder dispergiert sein in einer Farbe, einem Isolierlack, Emaillelack, Pigmentlack oder in einer anderen Überzugsformulierung, um die Korrosions-inhibierende Beschichtungszusammensetzung zu bilden. Die Formulierung kann weiterhin einen flüssigen Träger wie Wasser umfassen oder ein flüchtiges organisches Lösungsmittel einschließlich Lösungsbenzin, Terpentin, Ketone, Ester und/oder ein aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und/oder ein trocknendes Öl wie Leinöl, Sojaöl, China-Holzöl oder dehydriertes Rizinusöl, die in dem genannten flüchtigen organischen Lösungsmittel gelöst sein können oder in dem genannten Wasser emulgiert sein können.

[0018] Die Formulierung kann typischerweise auch ein Harz enthalten, z. B. ein Polyester, Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-, Acryl-, Alkyd-, Polyurethan-, Vinylchlorid-, Vinylacetat-, Phenol- oder Epoxy-Harz, gelöst oder dispergiert darin und/oder ein dispergiertes Pigment. Es wird bevorzugt, dass das Pigment ein anderes Korrosions-inhibierendes Pigment sein kann oder andere Korrosions-inhibierende Pigmente umfassen kann, wie Bleimennige, Kalium-Zinkchromat, metallisches Zink oder Aluminiumpulver oder Zinkoxid und/oder dass die Formulierung ein oder mehrere andere oben genannte Korrosionsinhibitoren zusätzlich zu den Korrosions-inhibierenden Pigmenten der Erfindung enthalten sollte.

[0019] Die Beschichtungszusammensetzungen können zusätzlich ein beliebiges der bekannten Farbingredienten enthalten, einschließlich von Pigmenten wie Titandioxid, Eisenoxid, Ruß, Phthalocyaninpigmente oder

Aluminiumstearate, chlorierter Kautschuk, Polystyrol, Polyorganosiloxane, Asphalt, Benetzungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Biozide, Flockungsmittel, Schiffs-Antifoulingmittel, Antischäummittel, Verdickungsmittel, Flammenschutzmittel, Fluoreszenzmittel, Aerosoltreibmittel, Talkum, Ton und/oder Weichmacher.

[0020] Alternativ dazu können die wasserlöslichen Korrosions-inhibierenden Pigmente der Erfindung dazu verwendet werden, eine Korrosions-inhibierende Behandlung für Metalloberflächen, wie Stahl, Aluminium und Aluminiumlegierungen, nach der maschinellen Bearbeitung und vor der Lagerung, der Beschichtung, dem Elektroplattieren, dem Polieren oder Ätzen bereitzustellen. Normalerweise wird das Arbeitsobjekt mit einer wässrigen Lösung beschichtet, die wenigstens eine wirksame Menge des Korrosions-inhibierenden Pigmentes enthält, z. B. 10 bis 500 ppm, vorzugsweise 25 bis 300 ppm, insbesondere 20 bis 200 ppm, speziell 25 bis 100 ppm, noch spezieller 30 bis 80 ppm.

[0021] Nach dem Kontakt der Korrosions-inhibierenden Lösung kann das Arbeitsobjekt gespült und/oder einer oder mehreren Beschichtungs- oder Endbearbeitungsbehandlung(en) unterworfen werden, wie Harzbeschichtung, Lackieren, Emaillieren, elektrophoretische Beschichtung, Spratzen, Dampfbeschichtung, Elektroabscheidung, Ätzen, chemisches oder elektrisches Polieren, oder es kann zwischengelagert werden.

[0022] Für die Lagerung kann das Arbeitsobjekt eingefettet werden, jedoch ist ein Vorteil der Behandlung mit einem Korrosions-inhibierenden Pigment der vorliegenden Erfindung, dass ein Einfetten und damit das nachfolgende Entfetten vermieden werden kann.

[0023] Das Polymer der vorliegenden Erfindung kann in feste oder flüssige Reinigungszusammensetzungen eingebracht werden. Es wirkt als Verschmutzungsentferner und kann helfen, vorhandene Gleichungen zu stabilisieren. Es zeigt eine wertvolle Reinigungsmittel-aufbauende Wirkung durch die Maskierung von Calcium. Typischerweise wird es in Reinigungszusammensetzungen in Mengen von 0,5 bis 20 Gewicht-% der Zusammensetzung eingesetzt.

[0024] Die flüssige Reinigungszusammensetzung enthält vorzugsweise 5 bis 50%, z. B. 10 bis 40 Gewichts-% oberflächenaktives Mittel, 5 bis 60%, z. B. 10 bis 40 Gewichts-% Builder, 20 bis 75 Gewichts-% z. B. 50 bis 70 Gewichts-% Wasser und 0,1 bis 25 Gewichts-% des Polymeren. Die flüssige Reinigungszusammensetzung enthält vorzugsweise auch übliche Mengen an geringeren Begleitstoffen, einschließlich Enzymen, Schmutzträgern wie Natriumcarboxymethylcellulose, optischen Aufhellern, Farbstoffen, Parfümen, Konservierungsmitteln und Schaummodifikatoren.

[0025] Der Builder umfasst vorzugsweise Nicht-Phosphat-Builders wie Zeolith, Carbonat, Citrat, Nitrilotriacetat und Ethylendiamintetraacetat.

[0026] Die feste Reinigungszusammensetzung kann von 1 bis 90 Gewichts-% oberflächenaktives Mittel enthalten, üblicherweise 2 bis 70%, z. B. 3 bis 60%, speziell 4 bis 50%, bevorzugt 5 bis 40%, bevorzugter 6 bis 30%, am bevorzugtesten 7 bis 20 Gewichts-% des oberflächenaktiven Mittels.

[0027] Das oberflächenaktive Mittel kann z. B. sein oder kann umfassen ein oder mehrere anionische oberflächenaktive Mittel wie ein Alkylbenzolsulfat, Alkylsulfat, Alkylethersulfat, Paraffinsulfonat, Olefinsulfonat, Alkylethersulfonat, Alkylphenylsulfat, Alkylphenylethersulfat, Alkylsulfosuccinat, Alkylisethionat, Alkylsarcosinat, Seife, Alkylethercarboxylat, Alkyletherpolycarboxylat, Alkyltaurid, Alkylphosphat, Alkyletherphosphat oder Alkyl- oder Thiol-verkapselte Polyelektrolyten wie eine Alkylthiol-verkapselte Polymaleinsäure.

[0028] Die Bezugnahmen auf „Alkyl“gruppen in dem Absatz unmittelbar zuvor beziehen sich auf geradkettige oder verzweigte C₈₋₂₂-Alkyl- oder -Alkenylgruppen. „Ether“ bezieht sich auf Glyceryl, auf Mono- oder Poly-ethylenoxy oder auf Mono- oder Poly-propylenoxy. Das Kation bei den zuvor genannten anionischen oberflächenaktiven Mitteln ist üblicherweise Natrium, kann jedoch auch Kalium sein oder Mono-, Di- oder Trialkylolamin. Weniger üblich kann das Kation Lithium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Zink oder ein Mono-, Di- oder Trialkylamin wie Isopropylamin oder Trimethylamin sein.

[0029] Das oberflächenaktive Mittel kann auch sein oder kann umfassen ein oder mehrere nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie die polyalkoxylierten Derivate von Alkoholen, Carbonsäuren, Alkylphenolen, Alkylaminen, Alkanolamiden oder Glycerin- oder Sorbitanestern, worin jede Verbindung eine „Alkyl“gruppe hat, wie zuvor definiert, und die Polyalkylenoxy-Gruppe 1 bis 50, z. B. 1 bis 10 Ethylenoxygruppen umfasst.

[0030] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

[0031] Ein Phosphor-basiertes Oligomeres wurde hergestellt wie in der EP 1254144 beschrieben. Dieses Oligomere hat vermutlich die Struktur der Formel (II).

Vergleichsbeispiel 2

[0032] VPA (0,109 Mol) wurde zu 28,8 g des Produktes von Beispiel 1 in einem Rundkolben gegeben, der mit einem Temperaturfühler und einem Rückflusskühler ausgestattet war. Das Gemisch wurde auf 85°C erhitzt. Natriumpersulfat (0,0054 Mol) wurde in Wasser (5 ml) über 45 Minuten hinzugegeben, gefolgt von einer 30-minütigen Alterung. Dabei erhielt man eine viskose Flüssigkeit, die durch ³¹P-NMR charakterisiert wurde.

Beispiel 3

[0033] Die viskose Flüssigkeit von Beispiel 2 (0,0112 Mol) wurde auf einen pH-Wert von 4,5 mit Natriumhydroxid (48% Gew/Gew, 0,08 Mol) eingestellt, mit Wasser (30 g) verdünnt und in einen mit Rückflusskühler und Temperaturfühler ausgestatteten Rundkolben überführt. Die Lösung wurde auf 60–110°C (vorzugsweise 85°C) erhitzt. Acrylsäure (0,224 Mol) wurde auf pH 4,5 mit Natriumhydroxid (48% Gew/Gew, 0,157 Mol) eingestellt und dann mit Wasser (114 g) verdünnt. Diese Lösung und Natriumpersulfat (0,0112 Mol) in Wasser (18 g) wurden parallel unter Verwendung von Schlauchpumpen über 4 Stunden zugegeben, gefolgt von einer 30-minütigen Alterung.

[0034] Das Produkt wurde durch isokratische Gelpermeationschromatographie mit RI-Detektierung analysiert. Die Kalkulierung der Molekulargewichte erfolgte unter einer engen Standardkalibrierung unter Verwendung von Poly(acrylsäure)-Kalibriermitteln mit einem definierten Peak bzw. massegemitteltem M_p und M_w . Ein Molekulargewicht von 3823 g/Mol wurde ermittelt.

Versuchsbedingungen

Versuchstemperatur: 121°C, 5 bar (500 kPa)

[0035] Versuchsmedium – Ein synthetisches Formationswasser (produziertes Wasser), das einem 50:50-Gemisch von Formationswasser: Meerwasser entspricht, wobei diese die folgenden Zusammensetzungen hatten:

Ion	Ionenzusammensetzung (mg/l)		
	Formationswasser	Meerwasser	Produziertes Wasser
Na ⁺	24100	10890	17495
K ⁺	1180	460	820
Ca ²⁺	520	428	474
Mg ²⁺	73	1368	720
Ba ²⁺	650	0	325
Sr ²⁺	55	7	31
Cl	40400	19766	30083
SO ₄ ²⁻	10	2960	1485
HCO ₃ ⁻	0	140	70

Versuchs-pH – Der pH-Wert von beiden Wässern wird auf pH 4,90 ± 0,05 @ 25°C gepuffert durch Einbeziehung von 0,01 M Essigsäure/Natrivacetat-Puffer.

Inhibitorkonzentration – Der Durchlauf beginnt mit einem anfänglichen Inhibitorniveau von 160 mg/l (aktive Säure) in dem kombinierten Fluß, und die Konzentration wird verringert in 20 mg/l-Schritten, wobei eine vollständige Rohrreinigung und ein Waschzyklus zwischen jeder schrittweisen Verringerung durchgeführt wurde.

Zykluszeit – Jedes Inhibitorniveau wurde für 30 Minuten bewertet, bevor das nächste d. h. niedrigere Niveau begonnen wurde. Der Druck über jede enge Bohrwinding wurde kontinuierlich beobachtet und durch einen Personalcomputer mit der Advantech „Genie“-Datenerfassung und einer Steuerungssoftware aufgezeichnet.

Ausfallkriterium und MIC – In Abwesenheit eines Inhibitors und unter diesen Umständen wird das Rohr schnell mit Ablagerungen blockiert. Um praktisch eine vollständige und irreversible Blockierung der Rohres zu vermeiden, werden die Salzlösungsflüsse beendet und die Rohrreinigung begonnen, wenn der Druckabfall 1 psia

(6,89 kPa) erreicht. Bei der Bewertung der Inhibitoren wird der Inhibitor bei diesem Niveau als Ausfall betrachtet, wenn der Druck innerhalb der 30 Minuten-Zykluszeit 1 psia (6,89 kPa) überschreitet. Die minimale Inhibitorkonzentration MIC liegt daher offensichtlich irgendwo zwischen dem „Ausfallniveau“ und der vorherigen Konzentration, bei der das Rohr für 30 Minuten im wesentlichen sauber blieb.

Ergebnisse

[0036] Es wurde gefunden, dass das Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung beim Versuch zur Ablagerungsinhibierung gegenüber anderen Produkten überlegen war, wie unten in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1 Versuch zur Ablagerungsinhibierung

Probe	Reaktion	Rohr-Blocktest/ppm Ausfall	Mw (g/Mol)
Beispiel 3	P-Blockpolymer, Acrylat und VPA	100, 100	3823
(i) Kommerzielles			
Polymeres 1	Standardprobe	100, 120, 120	3780
(i) Kommerzielles			
Polymeres 2	Standardprobe	100, 120, 120	5500

- (i) eine Phosphonat-end-verkappte Poly(acryl)säure
- (ii) ein Phosphonat-endverkapptes Copolymeres von Vinylsulfonsäure und Acrylsäure

Adsorption an Sandstein

Versuchsbedingungen

[0037] 10 g säuregewascher gebrochener Clashach-Sandstein mit einer Partikelgröße von 150–710 µm wurde mit 20 ml einer 500 mg/l Polymerlösung bei dem gewünschten pH-Wert vermischt, in eine dicht verschlossene Flasche gebracht und in einem Ofen bei 95°C für 20 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung durch ein 0,45 µm Membranfilter filtriert und auf den Polymergehalt durch turbidimetrische Bestimmung mit einem „Hyamine 1622“ analysiert. Die Anfangs-Polymerkonzentration wurde ebenso bestimmt, und die Menge des Polymerverlustes durch Adsorption an den Sand wurde nach der Formel berechnet:

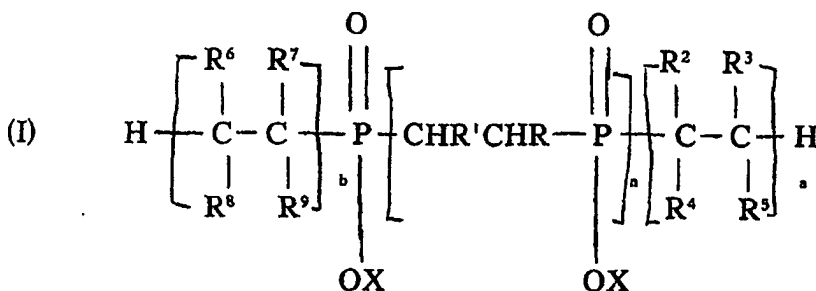
$$\text{Absorption (mg/g)} = \frac{(C_{\text{Anfang}} - C_{\text{Ende}}) \times V_{\text{Lsg.}}}{M_{\text{Sand}} \cdot 1000}$$

Ergebnisse

[0038] Es wurde gefunden, dass das Polymere nach der vorliegenden Erfindung überlegene Adsorptionseigenschaften hat im Vergleich mit anderen Produkten. Dies wird in der dazugehörigen Zeichnung erläutert.

Patentansprüche

- 1. Polymeres der Formel (I)



worin R und R' unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Carboxygruppe,

einer Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe, oder einer Hydroxy- oder Carboxy-substituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe, mit der Maßgabe, dass R und R' zusammen eine Gesamtzahl von weniger als 23 Kohlenstoffatomen aufweisen und n größer als 1 ist;

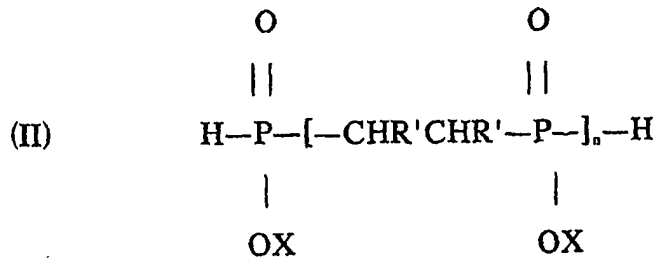
X ist Wasserstoff oder ein Kation oder eine Alkylgruppe;

einer der Reste R², R³, R⁴, R⁵ ist eine Phosphonat- oder Sulfonatgruppe, und die restlichen von R², R³, R⁴, R⁵ sind jeweils unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Alkoxy, Hydroxy, Hydroxy- oder Carboxy-substituiertem Alkyl, Phosphonat- oder Sulfonatgruppen, und a ist eine Zahl von 1 bis 5;

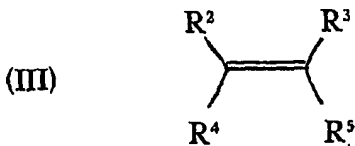
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ sind jeweils unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Hydroxyl, Alkoxy, Hydroxy- oder Carboxy-substituierten Alkyl- oder Carboxygruppen, und b ist eine Zahl von 5 bis 200.

2. Verfahren zur Herstellung des Polymeren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren die Reaktion umfasst von:

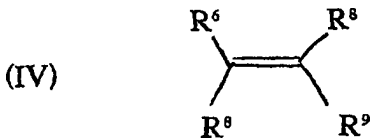
1) einer Verbindung der Formel (II)



worin R, R', n und X die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel (I); mit 2) einem Monomeren der Formel (III)



in Gegenwart eines Initiators; und nachfolgend die Umsetzung des Reaktionsproduktes von 1) und 2) mit einem weiteren Monomeren der Formel (IV)



worin R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel (I).

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Monomere (III) aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Vinylphosphonsäure (VPA), Vinyliden-1, 1-Diphosphonsäure (VDPA) und Vinylsulfonsäure (VSA).

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, worin der Initiator Natriumpersulfat (Na₂S₂O₈) ist.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, worin der Initiator Wasserstoffperoxid, eine Azoverbindung, ein organisches Peroxid oder eine Quelle von ultravioletter oder ionisierender Strahlung ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, worin das Monomere (IV) eine ungesättigte Carbonsäure ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Monomere (IV) Acrylsäure ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Monomere (IV) eine ungesättigte Carbonsäure ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Mesaconsäure, itraconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Angelicasäure, Tiglinsäure und deren wasserlösliche Salze.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, worin die Reaktion bei einer Temperatur von 60 bis 110°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Reaktion bei einer Temperatur von 95°C durchgeführt wird.
11. Verwendung des Polymeren von Anspruch 1 zur Inhibierung von Ablagerungen in einem wässrigen System.
12. Verwendung gemäß Anspruch 11, worin das wässrige System ein Boiler, ein Kühlsystem, eine Entsalzungsanlage, ein geothermisches Wasser oder eine Erdölfeld-Salzlösung ist oder umfasst.
13. Verwendung des Polymeren von Anspruch 1 in einem funktionellen Fluid auf wässriger Basis, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydraulischen Flüssigkeiten, Gleitmitteln, Schneidmedien und Erdölfeld-Bohrspülschlämmen.
14. Verwendung des Polymeren von Anspruch 1 bei der Auspreßbehandlung von Erdöl-Bohrlöchern.
15. Verwendung des Polymeren von Anspruch 1 bei der Inhibierung der Bildung von Bariumsulfat-Ablagerungen und/oder Calciumsulfat-Ablagerungen in Erdölfeldern.
16. Verwendung des Polymeren von Anspruch 1 in Verbindung mit einem oder mehreren Mitteln zur Wasserbehandlung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus oberflächenaktiven Mitteln; Sequestriermitteln; Chelatisiermitteln; Korrosionsinhibitoren; oxidierenden Bioziden; Bleichmitteln; Schaumsteuerungsmitteln; Pufferlösungen und Dispergiernmitteln.
17. Korrosions-inhibierendes Pigment, umfassend einen Feststoff, der hergestellt ist durch Reaktion einer konzentrierten wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymeren gemäß Anspruch 1 mit einer Base oder einem Salz von Calcium, Zink, Barium, Aluminium oder einem anderen mehrwertigen Metall und Ausfällung eines festen Salzes.
18. Korrosions-inhibierende Formulierung, umfassend ein Pigment, wie in Anspruch 17 beansprucht, das gelöst oder dispergiert ist in einer anti-korrosiven Farbe, Isolierlack, Emaillelack, Pigmentlack oder anderen Überzugsformulierungen.
19. Korrosions-inhibierende Formulierung nach Anspruch 18, worin die Formulierung weiterhin einen flüssigen Träger umfasst.
20. Korrosions-inhibierende Formulierung nach Anspruch 19, worin der flüssige Träger Wasser ist.
21. Korrosions-inhibierende Formulierung nach Anspruch 18, worin die Formulierung weiterhin umfasst ein flüchtiges organisches Lösungsmittel, ausgewählt unter Lösungsbenzin, Terpentin, Ketonen und Estern, und/oder ein aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel und/oder ein trocknendes Öl, ausgewählt unter Leinöl, Sojaöl, China-Holzöl und dehydriertem Rizinusöl.
22. Korrosions-inhibierende Formulierung nach einem der Ansprüche 18 bis 21, worin die Formulierung weiterhin umfasst ein Harz, ausgewählt unter Polyester-, Harnstoff-, Polyurethan-, Vinylchlorid-, Vinylacetat-, Phenol- und Epoxyharzen, und/oder ein dispergiertes Pigment.
23. Korrosions-inhibierende Beschichtungszusammensetzung, enthaltend ein Pigment gemäß Anspruch 17.
24. Verwendung einer korrosions-inhibierenden Formulierung, wie in einem der Ansprüche 18 bis 22 beansprucht, bei der Behandlung von Metalloberflächen nach der maschinellen Bearbeitung und vor der Lagerung, Beschichtung, dem galvanisierenden Polieren oder Ätzen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

