

(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  
21. Dezember 2006 (21.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/134145 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C08G 65/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063239
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juni 2006 (14.06.2006)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102005028500.7 17. Juni 2005 (17.06.2005) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GUZMANN, Marcus [DE/DE]; Theodor-Heuss-Str. 2, 69242 Mühlhausen (DE). NEUMANN, Peter [DE/DE]; Poststr.28, 68309 Mannheim (DE). BÜCHNER, Karl-Heinz [DE/DE]; Kirchfeldring 14a, 68804 Altlußheim (DE). OFTRING, Alfred [DE/DE]; Im Röhrich 49, 67098 Bad Dürkheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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: AMINOCARBOXYLIC ACID ESTERS HAVING EO/PO/BUO-BLOCKPOLYMERS AND USE THEREOF AS DEMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: AMINOCARBONSÄUREESTER MIT EO/PO/BUO-BLOCKPOLYMERISATEN UND DEREN VERWENDUNG ALS EMULSIONSSPALTER

(57) Abstract: The invention relates to aminocarboxylic acid esters having EO/PO/BuO-blockpolymers, to a method for producing said type of compounds and to the use thereof as demulsifiers, in particular for crude oil emulsions.

(57) Zusammenfassung: Diese Erfindung betrifft Aminocarbonsäureester mit EO/PO/BuO-Blockpolymerisaten, Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen und die Verwendung dieser Verbindungen als Emulsionsspalter, insbesondere für Rohölemulsionen.



WO 2006/134145 A1

Aminocarbonsäureester mit EO/PO/BuO-Blockpolymerisaten und deren Verwendung als Emulsionsspalter

- 5 Diese Erfindung betrifft Aminocarbonsäureester mit EO/PO/BuO-Blockpolymerisaten, Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen und die Verwendung dieser Verbindungen als Emulsionsspalter, insbesondere für Rohölemulsionen.

10 Erdöl fällt in der Regel als relativ stabile Wasser-in-Öl-Emulsion an. Diese kann je nach Alter und Lagerstätte bis zu 90 Massen% Wasser enthalten. Rohölemulsionen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von Lagerstätte zu Lagerstätte. Neben Wasser enthält die Rohölemulsion im Allgemeinen noch 0,1 bis 25 Massen% Salze und Feststoffe. Wasser, Salze und Feststoffe müssen entfernt werden, bevor die Rohölemulsion transportiert und als Rohöl in der Raffinerie verarbeitet werden kann. Das

15 Rohöl selbst ist eine heterogene Mischung und enthält vor allem natürliche Emulgatoren, wie Naphthensäuren, heterozyklische Stickstoffverbindungen und oxidierte Kohlenwasserstoffe, des weiteren Erdölkolloide, wie Asphaltene und Harze, anorganische Salze, wie Eisensulfide, Eisenoxide, Tone und Erze, Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

20 Die Rohölemulsionsspaltung wird aus ökonomischen und technischen Gründen durchgeführt, um einerseits den unwirtschaftlichen Transport von Wasser zu vermeiden, Korrosionsprobleme zu verhindern oder wenigstens zu minimieren, und um den Energieeinsatz für die Transportpumpen zu verringern.

25 Die Spaltung der Rohölemulsion stellt somit einen wesentlichen Verfahrensschritt bei der Erdölförderung dar. Das im Rohöl enthaltene Wasser, das vor allem durch natürliche Emulgatoren wie Naphthensäuren emulgiert wird, bildet eine stabile Emulsion. Dies geschieht dadurch, dass die Emulgatoren die Grenzflächenspannung zwischen Wasser- und Ölphase herabsetzen und somit die Emulsion stabilisieren. Durch Zugabe

30 von Emulsionsspaltern (Demulgatoren), d.h. grenzflächenaktiven Substanzen, die in die Öl-Wasser-Grenzfläche eindringen und dort die natürlichen Emulgatoren verdrängen, kann eine Koaleszenz der emulgierten Wassertröpfchen bewirkt werden, was schließlich zur Phasentrennung führt.

35 EP-A-0 264 841 beschreibt die Verwendung von linearen Copolymeren aus hydrophoben Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern und hydrophilen ethylenisch ungesättigten Monomeren als Erdölemulsionsspalter.

40 EP-A 0 499 068 beschreibt die Herstellung von Reaktionsprodukten aus vinylicchen Monomeren und Alkohol- oder Phenolalkoxylaten und deren Verwendung als Demulgatoren für Rohölemulsionen.

US 5,460,750 beschreibt Reaktionsprodukte aus Phenolharzen und Alkylenoxiden als Emulsionsspalter für Rohölemulsionen.

5 EP-A 0 541 018 beschreibt Emulsionsspalter, hergestellt aus Polyethyleniminen mit einer mittleren Molmasse von 35.000 g/mol und Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei als zweite wirksame Komponente zusätzlich ein Alkylphenolformaldehydsalz eingesetzt wird.

10 EP-A 0 784 645 beschreibt die Herstellung von Alkoxylaten von Polyaminen, speziell von PolyPolyethyleniminen und Polyvinyliminen, und deren Verwendung als Rohölemulsionsspalter.

15 EP-A 0 267 517 offenbart verzweigte Polyaminoester als Demulgatoren. Die verzweigten Polyaminoester werden durch Umsetzung alkoxylierten primären Aminen mit Triolen und Dicarbonsäuren erhalten.

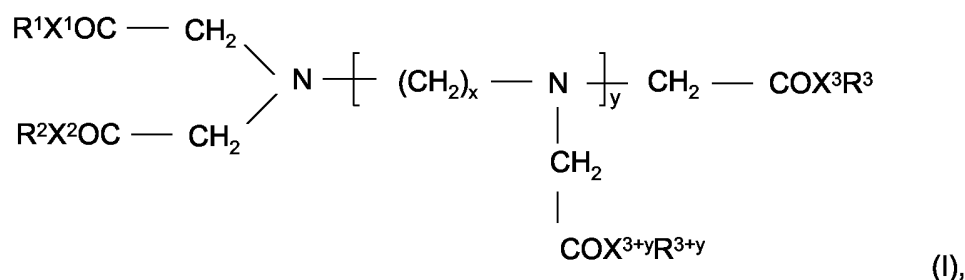
20 Weiterhin werden dendrimere Polymere als Demulgatoren für Rohöl beschrieben.

US 4,507,466 und US 4,857,599 offenbaren dendrimere Polyamidoamine. US 4,568,737 offenbart dendrimere Polyamidoamine sowie Hybrid-Dendrimere aus Polyamidoaminen, Polyestern und Polyethern, und deren Verwendung als Demulgatoren für Rohöl. Die Herstellung von Dendrimeren ist sehr aufwändig, weshalb diese Produkte sehr teuer und somit in großtechnischen Mengen nicht wirtschaftlich einsetzbar sind.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Verbindungen bereitzustellen, die zur Spaltung von Emulsionen, insbesondere von Rohölemulsionen eingesetzt werden können. Die Verbindungen sollten einfach und kostengünstig herstellbar sein. Sie sollten gute Demulgationseigenschaften besitzen, - idealerweise bessere Demulgationseigenschaften als die bekannten Systeme, und sie sollten nach Möglichkeit bioabbaubar sein.

30 Diese Aufgabe wird überraschend durch die Verbindungen gemäß der Ansprüche 1 bis 6, die Verfahren zur Herstellung gemäß der Ansprüche 7 bis 9, die Verwendung der Verbindungen gemäß der Ansprüche 10 und 11 gelöst. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, ein Kit of parts gemäß Anspruch 13, ein Verfahren zur Wasserabtrennung gemäß Anspruch 14 und ein Öl gemäß der Ansprüche 15 und 16.

Somit stellt eine Verbindung der Formel



- in der
- x eine Zahl von 2 bis 10 ist,
- 5 y eine Zahl von 0 bis 10 ist,  
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \dots, \text{R}^{3+y}$  unabhängig voneinander  
 $-\left[ (\text{EO})_k^{(1, \dots, t)} - (\text{PO})_m^{(1, \dots, t)} - (\text{BuO})_n^{(1, \dots, t)} \right]_t - \text{R}^z$  ist,  
 $k^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 200 ist,  
 $m^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 200 ist,  
 10  $n^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 200 ist,  
 t eine Zahl von 1 bis 20 ist,  
 $\text{R}^z$  H, Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl ist,  
 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3, \dots, \text{X}^{3+y}$  unabhängig voneinander  $-\text{O}-, -\text{NH}-$  oder  $-\text{NR}^z-$  ist,  
 mit der Maßgabe, dass,
- 15 wenn  $x = 2$  und  $y = 1$  ist,  
 bei mindestens einem  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  oder  $\text{R}^{3+y}$  mindestens ein  $k^{(1, \dots, t)}$  oder  $n^{(1, \dots, t)}$  nicht 0 ist  
 und in allen anderen Fällen mindestens ein  $k^{(1, \dots, t)}$  oder  $m^{(1, \dots, t)}$  oder  $n^{(1, \dots, t)}$  nicht 0 ist,  
 einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.
- 20 Dabei ist eine Verbindung, wie oben genannt, bevorzugt, bei der unabhängig voneinander  
 x eine Zahl von 2 bis 6 ist,  
 y eine Zahl von 0 bis 5 ist,  
 $k^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 100 ist,  
 25  $m^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 100 ist,  
 $n^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 100 ist,  
 t eine Zahl von 1 bis 10 ist,  
 $\text{R}^z$  H oder Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl  
 mit 1 bis 20 C-Atomen ist,
- 30 jedes  $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3, \dots, \text{X}^{3+y}$   $-\text{O}-, -\text{NH}-$  oder  $-\text{NR}^z-$  ist.

- Eine Verbindung, wie oben genannt, bei der unabhängig voneinander
- x 2 ist,  
 y 0, 1 oder 2 ist,
- 35  $k^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 50 ist,  
 $m^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 50 ist,

- $n^{(1, \dots, t)}$  in jedem der  $t$  Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 50 ist,  
 $t$  eine Zahl von 1 bis 5 ist,  
 $R^Z$  H oder Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder Heteroaryl mit 1 bis 10 C-Atomen ist,
- 5  $X^1, X^2, X^3, \dots, X^{3+y}$  –O– ist, ist besonders bevorzugt und eine Verbindung, bei der unabhängig voneinander  
 $y = 1$  ist,  
 $k^{(1, \dots, t)}$  in jedem der  $t$  Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 30 ist,  
 $m^{(1, \dots, t)}$  in jedem der  $t$  Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 30 ist,
- 10  $n^{(1, \dots, t)}$  in jedem der  $t$  Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 30 ist,  
 $t = 1, 2$  oder 3 ist,  
 $R^Z$  H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen ist, ist ganz besonders bevorzugt.

- Insbesondere stellen solche Verbindungen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar, bei denen
- 15 a)  $t = 1$  ist und  
 (i)  $k^1 = 0$  ist oder  
 (ii)  $m^1 = 0$  ist oder  
 (iii)  $n^1 = 0$  ist; oder
- 20 b)  $t = 2$  ist und  
 (i)  $k^1 = 0$  ist,  $m^1$  und  $k^2$  nicht 0 ist oder  
 (ii)  $k^1$  und  $m^1 = 0$  sind,  $n^1$  nicht 0 ist und  $k^2$  nicht 0 ist oder  
 $k^1$  und  $m^1 = 0$  sind,  $n^1$  nicht 0 ist und  $m^2$  nicht 0 ist.
- 25 Ganz besonders bevorzugt ist eine Verbindung, bei der jedes  $k^{(1, \dots, t)}$  oder jedes  $m^{(1, \dots, t)}$  oder jedes  $n^{(1, \dots, t)} = 0$  ist.

Bei allen Zahlen  $x, y, k^1, k^2, \dots, k^t, m^1, m^2, \dots, m^t, n^1, n^2, \dots, n^t$  und  $t$  handelt es sich bei jedem einzelnen Molekül um ganze Zahlen. Da die erfindungsgemäßen Verbindungen

30 aber Bestandteile mit oligomerem und/oder polymerem Charakter aufweisen, d.h. Bestandteile enthalten, die eine gewisse Längenverteilung aufweisen oder zumindest aufweisen können, sind auch gebrochene Zahlenwerte möglich. Ist z.B.  $y = 0, R^1 = R^2 = R^3 = -[(EO)_{k(1, \dots, t)}]_n - R^Z$ , da  $m = n = 0$  ist, und hat  $k^1$  den Wert 10,  $k^2$  den Wert 12 und  $k^3$  den Wert 13, so wird man zur Beschreibung des Moleküls, einen mittleren Wert  $k =$

35 11,67 angeben. Insofern sind als Zahlenwerte nicht nur ganze Zahlen möglich; und soweit Mischungen mehrerer Moleküle vorliegen, stehen die für derartige Mischungen ermittelten Zahlenwerte denen der für einzelne Moleküle ermittelten Zahlenwerten gleich.

- 40 Bestimmte Grundkörper sind dabei, wie oben bereits ausgeführt, besonders bevorzugt. So ergibt sich für  $y = 0$  Nitrilotriacetat (NTA) als Grundkörper, für  $y = 1$  Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und für  $y = 2$  Diethylentriaminpentaacetat (DTPA).



wobei x und y dieselbe Bedeutung haben wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 und mit  $R^a = C_1-C_6$ -Alkyl, H säure- oder basekatalysiert mit Alkylpolyglycol umgesetzt wird.

- 5 Als Säuren und Basen kommen hier die oben bei dem Alternativverfahren angegebenen in Frage. Unter einem niederen Carbonsäureester ist ein solcher Ester zu verstehen, für den die ebenfalls angegebene Definition von  $R = C_1$  bis  $C_6$  für die Estergruppen zutrifft. Derartige Ester sind deshalb bevorzugt, weil sie eine weitere Verbesserung der Verfahrensführung ermöglichen: So ist ein Verfahren besonders bevorzugt, bei dem der entstehende Alkohol  $R^a-OH$  mit  $R^a = C_1-C_6$ -Alkyl durch Destillation entfernt wird.

- Grundsätzlich werden beide Verfahren im Temperaturbereich von  $-40$  bis  $250$  °C durchgeführt, wobei eine Temperatur im Bereich von  $0$  bis  $200$  °C bevorzugt und eine Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis  $180$  °C besonders bevorzugt ist. Die Reaktionen können unter Atmosphärendruck, aber auch unter Überdruck oder im Vakuum durchgeführt werden. Die Reaktionen können grundsätzlich absatzweise, kontinuierlich oder halbkontinuierlich durchgeführt werden. Werden die Reaktionen in mehreren Schritten durchgeführt, können die einzelnen Schritte in einem oder in verschiedenen Reaktionsgefäßen durchgeführt werden.

- Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung wie sie oben beschrieben ist und/oder einer Verbindung, in der  $x = 2$  und  $y = 1$  ist, und bei der bei mindestens einem  $R^1, R^2, R^3$  oder  $R^{3+y}$  mindestens ein  $m^{(1, \dots, l)}$  nicht 0 ist, zur Trennung von Emulsionen.

- Dabei ist die genannte Verwendung besonders bevorzugt, bei der die Emulsion Rohöl ist. Eine weitere bevorzugte Verwendung der genannten Verbindungen besteht in der Trennung von Emulsionen in der Papierverarbeitung.

- 30 Eine Zusammensetzung, die eine der oben genannten Verbindungen enthält bildet einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Neben dieser Verbindung oder Mischung mehrerer dieser Verbindungen kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung z.B. andere Demulgatoren enthalten, wie die, die als Stand der Technik genannt sind. Weitere Bestandteile können z. B. Lösungsmittel wie Xylol, Glycol, iso-Propanol, Methanol,... sein.

- Weiterhin bildet ein Kit of parts einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, bei dem eine Zusammensetzung wie oben beschrieben erhalten wird. Neben anderen Kits of parts sind daher solche umfasst, die zum einen die erfindungsgemäßen Verbindungen und zum anderen ein oder mehrere Lösungsmittel und/oder ein oder mehrere andere Demulgatoren enthalten.

Ein Verfahren zur Wasserabtrennung von Rohöl, bei dem eine der oben beschriebenen Verbindungen verwendet wird stellt einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung vorzugsweise direkt am Bohrlochkopf in das Rohöl gegeben. Es kann aber auch in Separatoren in das Rohöl  
5 gegeben werden. Eine mehrfache Zudosierung der erfindungsgemäßen Verbindungen zum Rohöl ist bevorzugt. Ebenfalls bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die erfindungsgemäßen Verbindungen zusammen mit den genannten Lösungsmitteln in das Rohöl gegeben werden.

10 Das Öl, das die oben genannten erfindungsgemäßen Verbindungen enthält ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Auch das Öl, von dem zumindest ein Teil des im Rohöl enthaltenen Wassers nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist, abgetrennt worden ist, stellt einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.  
15

Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden durch einige Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

20

#### EDTA-tetra-Polyglykolester

Ein Gemisch aus 19,1 g (0,05 mol) EDTA-tetramethylester und 0,3 g Tetraisopropylorthotitanat wurde unter kräftigem Rühren und Überleiten von Stickstoff auf 50 °C erwärmt.  
25

Innerhalb von 30 Minuten ließ man unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung auf 120 °C 327,8 g (0,2 mol) eines Methylpolyalkylenglykols (MePG) mit ca. 10 EO und ca. 30 PO (OH-Zahl: 34 mg KOH/g = 0,61 mmol/g) zutropfen.

Anschließend erhitze man 6 Stunden auf 160 °C und destillierte gleichzeitig das durch die Umesterung freigesetzte Methanol ab.  
30

Laut GC-Analytik war nun der EDTA-Methylester vollständig umgesetzt.

Das resultierende gelbe Öl wies nach dem Abkühlen eine Ester-Zahl von 33 mg KOH/g auf.

35 Beispiel 2:

#### NTA-tri-Polyglykolester

Analog zu obigem Beispiel wurden 11,65 g (0,05 mol) NTA-trimethylester mit 245,9 g (0,15 mol) Me-PG mit 10 EO und 30 PO und 0,3 g Tetraisopropylorthotitanat zum  
40 NTA-PGester umgesetzt.

Laut GC-Analytik war nach 7 Stunden bei 160°C der NTA-Methylester vollständig umgesetzt.

Es verblieb ein gelb-bräunliches Öl mit einer Ester-Zahl von 29 mg KOH/g.

### 5 Beispiel 3:

Zu einer Rohölprobe wurden verschiedene Demulgatoren gegeben, und die Separationseigenschaften wurden untersucht. Bei Sepabase A 39 handelt es sich um zunächst mit EO ethoxyliertes und dann mit PO propoxyliertes Polyethylenimin. Bei Sepabase R19 handelt es sich um ein Harz aus Nonylphenoethoxylat, das mit Formaldehyd vernetzt ist und bei Dissolvan ebenfalls um ein Harz aus Nonylphenoethoxylat, das mit Formaldehyd vernetzt ist, allerdings in Lösungsmittel vorliegt. Bei EVD 60549 handelt es sich um eine erfindungsgemäße Verbindung auf EDTA-Basis, wie in Beispiel 1 beschrieben. Bei EVD 60550 handelt es sich um eine erfindungsgemäße Verbindung auf NTA-Basis, wie in Beispiel 2 beschrieben.

**Emulsion:** Emlichheim, Rohöl aus Sonde 83  
(Rohölprobennahme vom 11.05.2005)

**Viskosität:** 1540 mPa·s (Brookfield Sp. 3 / 60 UpM / bei 52°C)

**Wassergehalt:** 54 % (Destillationsverfahren DIN ISO 3733)

**Temperatur:** 52°C

**Bemerkung:** Das Additiv (je 5% Wirksubstanz\* in Xylol/Isopropanol 3:1) wurde nach Zugabe mit dem Überkopfmischer eingemischt. Zur Beurteilung wurden die Versuche gerüttelt. (Heidolph REAX top)

Additiv	*WS [%]	abgespaltenes Wasser (ml) nach						Aussehen	Emulsion [%] nach 4 h	
		Zeit [min]							Restw.	Restem.
		10	20	30	60	120	240			
Blindwert	-	0	0	0	0	1	2	klar	48	-
25 ppm Sepabase A 39 EVD 57260	100	2	3	4	11	17	21	klar	36	-
25 ppm Sepabase R 19 EVD 58490	51	2	3	3	4	5	11	klar	8	20
25 ppm Dissolvan 3146-3 EVD 92750	45	3	4	4	6	12	36	klar	20	-
25 ppm EVD 60549 7078-04-033	90	15	36	40	42	43	44	klar	12	-
25 ppm EVD 60550 7078-04-038	90	1	2	2	3	4	7	klar	40	-

Es zeigt sich, dass beide erfindungsgemäßen Verbindungen in der Lage sind Wasser aus der Rohölemulsion abzuspalten. Im Falle des EVD 60549 zeigt sich auch, dass die erfindungsgemäße Verbindung nicht nur deutlich schneller zu einer Wasserabspaltung

führt, sondern auch dass deutlich mehr Wasser abgespalten wird, als durch die bisher gebräuchlichen Demulgatoren.

Beispiel 4:

5

Zu einer Rohölprobe wurden verschiedene Demulgatoren gegeben, und die Separationseigenschaften wurden untersucht. Bei Dissolvan handelt es sich um ein Harz aus Nonylphenoethoxylat, das mit Formaldehyd vernetzt ist, allerdings in Lösungsmittel vorliegt. Bei EVD 60549 handelt es sich um eine erfindungsgemäße Verbindung auf

10 EDTA-Basis, wie in Beispiel 1 beschrieben.

**Emulsion:** Emlichheim, Mischung aus Sonde 83 + 301 / Kanister 2 (Rohölprobennahme vom 17.04.2005)

**Viskosität:** 1212 mPa·s (Brookfield Sp. 3 / 60 UpM / bei 52°C)

**Wassergehalt:** 49,5 % (Destillationsverfahren DIN ISO 3733)

**Temperatur:** 52°C

**Bemerkung:** Das Additiv (je 5% WS\* in Xylol/Isopropanol 3:1) wurde nach Zugabe mit dem Überkopfmischer eingemischt. Zur Beurteilung

Additiv	WS [%]	abgespaltenes Wasser (ml) nach Zeit [min]						Emulsion [%] nach 4 h	
		10	20	30	60	120	240	Restw.	Restem.
Blindwert	-	0	0	0	2	3	5	28	24
25 ppm Sepabase A 39 EVD 57260	100	2	5	8	16	25	31	---	32
25 ppm Dissolvan 3146-3 EVD 92750	45	3	4	4	6	19	38	---	20
25 ppm Tetronic 150 R1 EVD 92466	100	2	3	5	10	28	35	---	32
25 ppm EVD 60549	90	4	6	8	16	37	42	---	---

\* WS = Wirksubstanz

Auch hier zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Verbindung EVD 60549 sowohl die schnellste als auch die deutlichste Wasserabspaltung im Vergleich zu den bekannten

15 Demulgatoren bewirkt.

Beispiel 5:

- Zu einer Rohölprobe wurden verschiedene Demulgatoren gegeben, und die Separationseigenschaften wurden untersucht. Bei Dissolvan handelt es sich um ein Harz aus Nonylphenoethoxylat, das mit Formaldehyd vernetzt ist, allerdings in Lösungsmittel vorliegt. Bei EVD 60549 handelt es sich um eine erfindungsgemäße Verbindung auf EDTA-Basis, wie in Beispiel 1 beschrieben.

**Emulsion:** Emlichheim, Öl aus Sonde 301 / Kanister 2  
(Rohölprobennahme vom 06.04.2005)

**Viskosität:** 440 mPa·s (Brookfield Sp. 3 / 60 UpM / bei 52°C)

**Wassergehalt:** 30 % (Destillationsverfahren DIN ISO 3733)

**Temperatur:** 52°C

**Bemerkung:** Das Additiv (je 5% WS\* in Xylol/Isopropanol 3:1) wurde nach Zugabe mit dem Überkopfmischer eingemischt. Zur Beurteilung

Additiv	WS [%]	abgespaltenes Wasser (ml) nach Zeit [min]						Emulsion [%] nach 4 h	
		10	20	30	60	120	240	Restw.	Restem.
Blindwert	-	0	0	0	0	0	1		
25 ppm Sepabase A 39 EVD 57260	100	0	0	1	1	2	3		
25 ppm Sepabase R 19 EVD 58490	51	0	0	1	2	2	4		
25 ppm Dissolvan 3146-3 EVD 92750	45	1	2	3	5	10	14		
25 ppm EVD 60549	90	1	3	5	9	12	14		
25 ppm EVD 60550	90	0	1	1	2	4	5		
25 ppm Tetronic 150 R1 EVD 92466	100	0	0	1	2	5	9		

- Auch hier zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Verbindung EVD 60549 sowohl die schnellste als auch die deutlichste Wasserabspaltung im Vergleich zu den bekannten Demulgatoren bewirkt.



t eine Zahl von 1 bis 10 ist,  
 $R^Z$  H oder Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder  
 Heteroaryl mit 1 bis 20 C-Atomen ist,  
 jedes  $X^1, X^2, X^3, \dots, X^{3+y}$  -O-, -NH- oder -NR<sup>Z</sup>- ist.

5

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, bei der unabhängig voneinander  
 x 2 ist,  
 y 0, 1 oder 2 ist,  
 $k^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis  
 10 50 ist,  
 $m^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis  
 50 ist,  
 $n^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis  
 50 ist,  
 15 t eine Zahl von 1 bis 5 ist,  
 $R^Z$  H oder Alkyl, Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder  
 Heteroaryl mit 1 bis 10 C-Atomen ist,  
 $X^1, X^2, X^3, \dots, X^{3+y}$  -O- ist.

20

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der unabhängig vonein-  
 ander  
 y = 1 ist,  
 $k^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis  
 30 ist,  
 25  $m^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis  
 30 ist,  
 $n^{(1, \dots, t)}$  in jedem der t Abschnitte unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis  
 30 ist,  
 t = 1, 2 oder 3 ist,  
 30  $R^Z$  H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen ist.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der

a) t = 1 ist und

(iv)  $k^1 = 0$  ist oder

35

(v)  $m^1 = 0$  ist oder

(vi)  $n^1 = 0$  ist; oder

b) t = 2 ist und

(iii)  $k^1 = 0$  ist,  $m^1$  und  $k^2$  nicht 0 ist oder

(iv)  $k^1$  und  $m^1 = 0$  sind,  $n^1$  nicht 0 ist und  $k^2$  nicht 0 ist oder

40

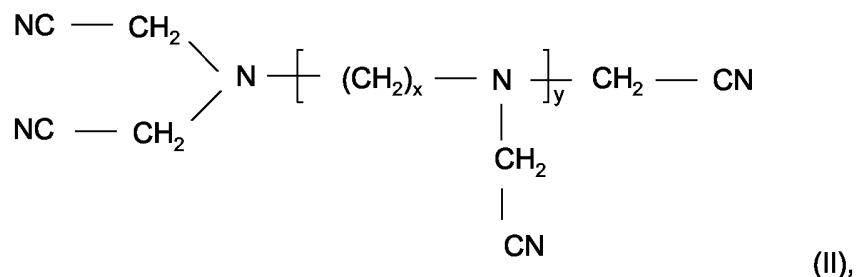
$k^1$  und  $m^1 = 0$  sind,  $n^1$  nicht 0 ist und  $m^2$  nicht 0 ist.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der

jedes  $k^{(1, \dots, t)}$  oder jedes  $m^{(1, \dots, t)}$  oder jedes  $n^{(1, \dots, t)} = 0$  ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem eine Verbindung der Formel

5

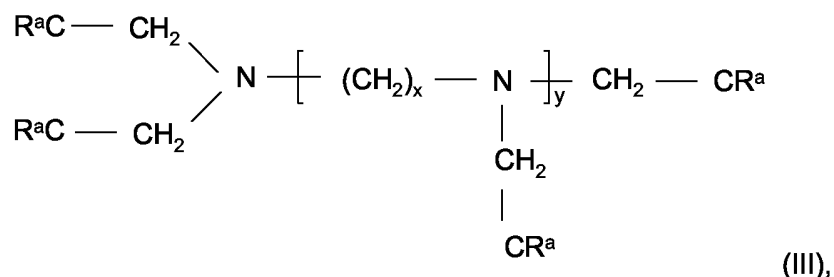


wobei x und y dieselbe Bedeutung haben wie in einem der Ansprüche 1 bis 4, in einem ersten Schritt mit  $\text{R}^1\text{-X}^1\text{H}$ ,  $\text{R}^2\text{-X}^2\text{H}$ ,  $\text{R}^3\text{-X}^3\text{H}$ , ...,  $\text{R}^{3+y}\text{-X}^{3+y}\text{H}$  und Mineralsäure und gleichzeitig oder

10

in einem zweiten Schritt mit Wasser oder einer wässrigen Base umgesetzt wird.

8. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem ein niederer Carbonsäureester oder eine Carbonsäure der Formel



15

wobei x und y dieselbe Bedeutung haben wie in einem der Ansprüche 1 bis 4 und mit  $\text{R}^a = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ , H säure- oder basekatalysiert mit Alkylpolyglycol umgesetzt wird.

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem der entstehende Alkohol  $\text{R}^a\text{-OH}$  mit  $\text{R}^a = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  durch Destillation entfernt wird.

25

10. Verwendung einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder einer Verbindung, in der  $x = 2$  und  $y = 1$  ist, und bei der bei mindestens einem  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^{3+y}$  mindestens ein  $m^{(1, \dots, t)}$  nicht 0 ist, zur Trennung von Emulsionen.

11. Verwendung nach Anspruch 10, bei der die Emulsion Rohöl ist.

30

12. Zusammensetzung, die eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

13. Kit of parts, bei dem eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 erhalten wird.
- 5 14. Verfahren zur Wasserabtrennung von Rohöl, bei dem eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet wird.
15. Öl, das Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
- 10 16. Öl, von dem zumindest ein Teil des im Rohöl enthaltenen Wassers nach einem Verfahren gemäß Anspruch 14 abgetrennt worden ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/063239

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G65/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 17 985 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 2 December 1993 (1993-12-02)	1-15
X	claims 1-8; tables 1,2	16
A	EP 0 429 892 A (BAYER AG) 5 June 1991 (1991-06-05)	1-15
X	claims 1-10; example 6	16
A	US 4 568 737 A (TOMALIA ET AL) 4 February 1986 (1986-02-04)	1-15
X	examples 1,5	16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>		
* 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	Date of mailing of the international search report	
6 September 2006	12/09/2006	
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  Kositza, Matthias	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/063239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4217985	A1	02-12-1993	
		AT 157116 T	15-09-1997
		BR 9302096 A	07-12-1993
		DK 572881 T3	23-03-1998
		EG 20364 A	31-01-1999
		EP 0572881 A1	08-12-1993
		JP 3499900 B2	23-02-2004
		JP 6128558 A	10-05-1994
		MX 9303169 A1	01-12-1993
		NO 931975 A	01-12-1993
		RU 2105788 C1	27-02-1998
		US 5385674 A	31-01-1995
<hr/>			
EP 0429892	A	05-06-1991	
		DE 3938061 A1	23-05-1991
		NO 904725 A	21-05-1991
<hr/>			
US 4568737	A	04-02-1986	NONE
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/063239

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08G65/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 17 985 A1 (HOECHST AG, 65929 FRANKFURT, DE) 2. Dezember 1993 (1993-12-02)	1-15
X	Ansprüche 1-8; Tabellen 1,2	16
A	EP 0 429 892 A (BAYER AG) 5. Juni 1991 (1991-06-05)	1-15
X	Ansprüche 1-10; Beispiel 6	16
A	US 4 568 737 A (TOMALIA ET AL) 4. Februar 1986 (1986-02-04)	1-15
X	Beispiele 1,5	16
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. September 2006		12/09/2006
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  Kositza, Matthias

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/063239

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4217985	A1	02-12-1993	AT 157116 T 15-09-1997
			BR 9302096 A 07-12-1993
			DK 572881 T3 23-03-1998
			EG 20364 A 31-01-1999
			EP 0572881 A1 08-12-1993
			JP 3499900 B2 23-02-2004
			JP 6128558 A 10-05-1994
			MX 9303169 A1 01-12-1993
			NO 931975 A 01-12-1993
			RU 2105788 C1 27-02-1998
			US 5385674 A 31-01-1995
EP 0429892	A	05-06-1991	DE 3938061 A1 23-05-1991
			NO 904725 A 21-05-1991
US 4568737	A	04-02-1986	KEINE