

(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
29. Oktober 2009 (29.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/130196 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C10G 33/04 (2006.01) *B01D 17/04* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054703
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. April 2009 (21.04.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
08154942.0 22. April 2008 (22.04.2008) EP
08172159.9 18. Dezember 2008 (18.12.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [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). **EICHHORN, Andreas** [DE/DE]; Speyerer Strasse 10, 67158 Ellerstadt (DE). **RITTIG, Frank** [DE/DE]; Gontardstr. 10, 68163 Mannheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2009/130196 A1

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING OIL/WATER EMULSIONS USING AT LEAST BIDENTATE COMPLEXING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SPALTEN VON ÖL-WASSER-EMULSIONEN UNTER VERWENDUNG VON MINDESTENS ZWEIZÄHNIGEN KOMPLEXBILDNERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for separating oil/water emulsions, especially oil/water emulsions of crude oils that are rich in asphalt, using demulsifiers and at least bidentate complexing agents, preferably complexing agents having phosphonic acid groups.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen, insbesondere Öl-Wasser-Emulsionen asphaltenreicher Rohöle, unter Verwendung Emulsionsspalttern und mindestens zweizahnigen Komplexbildnern, bevorzugt von Phosphonsäuregruppen aufweisenden Komplexbildnern.

Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen unter Verwendung von mindestens zweizähnigen Komplexbildnern

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen, insbesondere Öl-Wasser-Emulsionen asphaltenreicher und/oder naphthensäurereicher Rohöle, unter Verwendung Emulsionsspalter und mindestens zweizähnigen Komplexbildnern, bevorzugt von Phosphonsäuregruppen aufweisenden Komplexbildnern.

10

Öl-Wasser-Emulsionen fallen bei einer Vielzahl technischer Prozesse an, z.B. im Zuge der Metallverarbeitung, in Autowaschanlagen, Raffinerien oder bei der Erdölförderung. Derartige Emulsionen müssen in aller Regel zur Weiterverarbeitung oder zur fachgerechten Entsorgung in die Bestandteile Öl und Wasser getrennt werden. Zur Beschleunigung der Phasentrennung ist es bekannt, Emulsionsspalter (Demulgatoren) einzusetzen. Emulsionsspalter sind grenzflächenaktive Substanzen, die die Öl-Wasser-Grenzflächen beeinflussen und somit zu einer schnelleren Phasentrennung beitragen.

15

20

Auch Erdöl fällt bei der Förderung in der Regel als relativ stabile Wasser-Öl-Emulsion an. Diese kann je nach der Beschaffenheit der Lagerstätte sowie dem Grad der Ausförderung bis zu 95 oder gar Gew. % Wasser enthalten. Bei dem Wasser kann es sich einerseits um in der Lagerstätte bereits enthaltenes Wasser handeln, sowie andererseits um Wasser, welches im Zuge sekundärer und/oder tertiärer Erdölförderung durch Injektionsbohrungen in die Lagerstätte eingepresst wird. Im Wasser sind im Allgemeinen noch größere Mengen an Salzen gelöst, beispielsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, und weiterhin enthält die Emulsion üblicherweise auch Feststoffe, welche mit der Öl-Wasser-Emulsion aus dem Bohrloch ausgetragen werden. Stabilisiert werden die Wasser-Öl-Emulsionen durch natürliche, im Rohöl vorkommende Emulgatoren, wie beispielsweise Naphthensäuren oder Asphaltene. Sie können auch zusätzlich durch nicht natürlich vorkommende Emulgatoren stabilisiert sein, wie beispielsweise Tensiden, welche zur tertiären Erdölförderung in die Erdöllagerstätte eingebracht wurden, und nun mit dem so geförderten Öl wieder ausgetragen werden.

25

30

35

Wasser, Salze und Feststoffe müssen vor der Verarbeitung des Rohöls in der Raffinerie entfernt werden. Raffinerien verlangen häufig, dass der Wassergehalt des angelieferten Rohöls nicht mehr als 1 % betragen darf. Aus ökonomischen Gründen erfolgt das Entfernen des Wassers und der weiteren Komponenten aus dem Rohöl noch am Ort der Förderung, um den unwirtschaftlichen Transport von Wasser zu vermeiden und Korrosionsprobleme zu verhindern oder zumindest zu minimieren.

40

Die Phasentrennung der Wasser-Öl-Emulsion soll dabei möglich schnell und möglichst vollständig erfolgen. Nur so können angesichts der großen Fördervolumina die Vorrichtungen zur Phasentrennung, wie beispielsweise Absetztanks, möglichst klein gehalten

werden. Auf Förderplattformen auf See ist die Verwendung möglichst kleiner, kompakter Vorrichtungen zur Phasentrennung angesichts des begrenzten Platzes schon eine bautechnische Notwendigkeit, und generell erfordern natürlich kleine Anlagen geringere Investitionskosten als große Anlagen. Eine oft gestellte Anforderung ist es, dass die Phasentrennung nicht mehr als ca. 20 bis 30 min benötigen sollte.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Spaltung von Öl-Wasser-Emulsionen asphaltreicher und/oder naphthensäurereicher Erdöle. Asphaltene sind diejenigen Bestandteile des Rohöls, welche sich aus Rohöl mit einem Überschuss von Heptan ausfällen lassen, aber löslich in Benzol sind. Es handelt sich hierbei um polycyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe, welche zusätzlich Heteroatome wie N, O und S umfassen und an ihrer Oberfläche mit Harzen stabilisiert sind. Im Zusammenwirken mit mehrwertigen Metallionen, insbesondere Eisenionen, können Asphaltene eine gute Stabilisierung der Erdöl-Wasser-Grenzfläche bewirken, und dementsprechend schwierig sind derartige Emulsionen zu trennen. Eisenionen können natürlicherweise im Lagerstättenwasser vorkommen oder mit dem Flutmedium im Rahmen von Sekundär- bzw. Tertiärfördermaßnahmen in die Lagerstätte eingebracht werden. Sie können aber auch im Zuge einer so genannten Säurebehandlung (Acidizing) der Erdölformation gebildet werden, bei der eine Säure, beispielsweise Salzsäure, in die Erdölformation eingepresst wird um deren Permeabilität durch Auflösen von Verunreinigungen und/oder Bilden von neuen Poren zu erhöhen und somit eine ungehinderte Erdölförderung zu gewährleisten. Fe^{2+} und/oder Fe^{3+} -Ionen können sich hierbei insbesondere durch den Kontakt der Säure mit Eisenteilen, beispielsweise Einbauten im Bohrloch bilden. Bei Naphthensäuren handelt es sich um Carbonsäuren von gesättigten (poly)cyclischen Kohlenwasserstoffen. Naphthensäuren fallen beim Zusatz von Heptan zu Rohöl nicht aus. Naphthensäuren wirken als Tenside und können somit auch die Rohöl-Wasser-Grenzfläche stabilisieren.

Demulgatoren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen sind bekannt.

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

EP-A 0 499 068 beschreibt die Herstellung von Reaktionsprodukten aus vinylischen 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

EP-A 0 541 018 beschreibt Emulsionsspalter, hergestellt aus Polyethyleniminen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von bis zu 35 000 g/mol und Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei als zweite wirksame Komponente zusätzlich ein Alkylphenolformaldehydharz eingesetzt wird.

5

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

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

15 WO 2006/084816 beschreibt die Verwendung von hyperverzweigten Polymeren als Demulgatoren zum Spalten von Rohölemulsionen.

20 EP 717 167 A2 offenbart die Verwendung von Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten als Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen bei der Förderung und beim Transport von Erdöl und Erdgas. Die Verwendung zum Spalten von Rohölemulsionen ist nicht offenbart.

25 WO 98/14621 offenbart in Kohlenwasserstoffen lösliche Aminomethylenphosphonsäure-Derivate für die Extraktion von Metallionen aus wässrigen Lösungen. Die Verwendung der Phosphonsäurederivate zur Spaltung von Öl-Wasser-Emulsionen ist nicht offenbart.

30 Aufgabe der Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen bereit zu stellen, welches auch beim Spalten von Emulsionen asphaltenreicher Rohöle gute Ergebnisse erzielt.

35 Dementsprechend wurde ein Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen gefunden, bei dem die Demulgierung in Gegenwart mindestens eines Emulsionsspalters vorgenommen wird und man zusätzlich mindestens einen öllöslichen, mindestens zweizähligen Komplexbildner einsetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Komplexbildnern um Amine, welche als Substituenten Methylene phosphonsäuregruppen $-CR_2-PO_3H_2$ sowie Kohlenwasserstoffgruppen mit 6 bis 30 C-Atomen umfassen.

40 Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Öl-Wasser-Emulsionen, insbesondere Öl-Wasser-Emulsionen asphaltenreicher und/oder naphthensäurereicher Erdöle bei Verwendung derartiger Komplexbildner besonders gut trennen lassen.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Eingesetzte Emulsionsspalter

5

Erfindungsgemäß wird zum Spalten der Öl-Wasser-Emulsion mindestens ein Emulsionsspalter eingesetzt. Selbstverständlich kann auch ein Gemisch zweier oder mehrerer Emulsionsspalter eingesetzt werden.

10

Bei Emulsionsspaltern kann es sich beispielsweise oxyalkylierte Phenolformaldehydharze, EO/PO-Blockcopolymere, vernetzte Diepoxide, Polyamide bzw. deren Alkoxylate, Salze der Sulfonsäuren oder ethoxylierte und/oder propoxylierte Polyethylenimine oder um hyperverzweigte Polymere handeln. Geeignete hyperverzweigte Polymere zum Spalten von Emulsionen sind beispielsweise von WO 2006/084816 offenbart.

15

Eingesetzte Komplexbildner

20

Erfindungsgemäß wird neben den Emulsionsspaltern mindestens ein mindestens zweizähniger Komplexbildner eingesetzt. Mindestens zweizählige Komplexbildner sind auch als chelatisierende Komplexbildner bekannt. Unter „chelatisierender Gruppe“ wird in bekannter Art und Weise eine mindestens zweizählige Gruppe verstanden, welche Metallionen binden kann und welche bei der Bildung von Komplexen mit Metallionen mindestens zwei Koordinationsstellen am zentralen Metallion besetzen kann.

25

Bei den chelatisierenden Gruppen kann es sich bevorzugt um über O-Atome koordinierende Gruppen handeln. Beispiele derartiger Gruppen umfassen COOH-Gruppen sowie insbesondere Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt handelt es sich um Phosphonsäuregruppen umfassende Komplexbildner.

30

Beispiele COOH-Gruppen umfassender Komplexbildner umfassen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Hydroxyethylethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure oder Nitrilotriessigsäure, Hydroxyethylendiaminotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure oder Ethylendiamin-N,N'-di-hydroxyphenyl-essigsäure. Beispiele bevorzugter Phosphor- oder Phosphonsäuregruppen aufweisender Komplexbildner umfassen 1-Hydroxyethan-(1,1 diphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Diethylentriaminpenta methylenphosphonsäure oder Triethyltetraminhexamethylenphosphonsäure. Es können selbstverständlich jeweils auch die Salze derartiger Komplexbildner eingesetzt werden.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um öllösliche Komplexbildner, welche neben der mindestens zweizähligen Gruppe mindestens eine

hydrophobe Gruppe aufweisen. Die hydrophoben Gruppen verleihen dem erfindungsgemäß verwendeten Komplexbildner eine verbesserte Löslichkeit in organischen Phasen, insbesondere in Ölphasen.

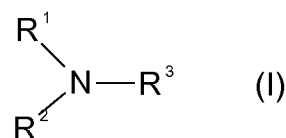
- 5 Bevorzugt sollten die Komplexbildner unbegrenzt mit unpolaren organischen Lösemit-
teln mischbar sein. Zumindest aber beträgt die Löslichkeit der erfindungsgemäß einge-
setzten Komplexbildner in 2-Propylheptanol bei Raumtemperatur mindestens 50 g / kg,
bevorzugt mindestens 100 g/kg, besonders bevorzugt mindestens 200 g/kg und ganz
besonders bevorzugt mindestens 300 g/kg.

10

Bei den hydrophoben Gruppen handelt es sich bevorzugt um geradkettige, verzweigte,
gesättigte oder ungesättigte aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffreste
mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt han-
delt es sich um unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 30 Kohlenstoffato-
15 men. Die chelatisierenden Gruppen und die hydrophoben Gruppen können direkt mit-
einander oder über geeignete verknüpfende Gruppen miteinander verknüpft sein

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Komplex-
bildnern um Amine, welche als Substituenten Methylene phosphonsäuregruppen $-CR_2-$
20 PO_3H_2 sowie Kohlenwasserstoffgruppen mit 6 bis 30 C-Atomen umfassen. Die
Phosphonsäuregruppen sind in der Lage, Metallionen zu binden, und die Kohlenwas-
serstoffgruppen verleihen den Komplexbildnern eine gute Löslichkeit in organischen
Phasen.

- 25 Bei den erfindungsgemäß verwendeten Komplexbildnern kann sich hierbei um Derivate
von Monoaminen (I), Diaminen (II) oder Polyaminen (III) handeln. Komplexbildner auf
Basis von Monoaminen weisen die allgemeine Formel (I) auf.



30

Hierbei handelt es sich bei R^1 um einen geradkettigen, verzweigten, gesättigten oder
ungesättigten aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30
Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, welcher optional mit einer
OH-Gruppe substituiert sein kann. Beispiele derartiger Reste umfassen C_6- bis $C_{30}-$
35 Alkyl-, C_6- bis $C_{30}-$ Alkenyl-, C_6- bis $C_{30}-$ Arlyrest oder C_7- bis $C_{18}-$ Alkylarylreste.

Als geradkettige oder verzweigte C_6- bis $C_{30}-$ Alkenylreste eignen sich beispielsweise
Oleyl-, Linolyl- und Linolenylreste.

Als C₆- bis C₃₀-Arylreste zu nennen sind beispielsweise Phenyl- oder Naphthylreste sowie entsprechende alkylsubstituierte Reste wie Toly- oder Xylylreste.

5 Als C₇- bis C₁₈-Alkylarylreste eignen sich beispielsweise insbesondere jedoch C₇- bis C₁₈-Phenylalkylreste wie Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 2-Phenylprop-2-yl, 4-Phenylbutyl, 2,2-Dimethyl-2-phenylethyl, 5-Phenylamyl, 10-Phenyldeacyl, 12-Phenylododeacyl. Besonders bevorzugt sind Benzylreste.

10 Bevorzugt handelt es sich um einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₃₀-Alkylrest, insbesondere bevorzugt um einen C₆- bis C₂₂-Alkylrest und besonders bevorzugt um einen C₈- bis C₂₀-Alkylrest. Beispiele derartiger Alkylreste umfassen n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei R¹ um einen 2-Ethylhexylrest.

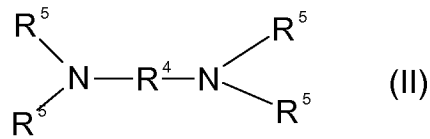
Weiterhin kann es sich bei R¹ um eine Gruppe -CH₂-CH(OH)-R⁴ handeln, wobei es sich bei R⁴ um einen um einen geradkettigen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 28 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatomen handelt. Bevorzugt handelt es sich bei R⁴ um Phenyl oder einen geradkettigen oder verzweigten C₆- bis C₂₀-Alkylrest. Gruppierungen der Formel -CH₂-CH(OH)-R⁴ leiten sich beispielsweise von langkettigen epoxidierten α-Olefinen wie beispielsweise 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyoctan, 1,2-Epoxydecan, 1,2-Epoxydodecan, 1,2-Epoxytetradecan, 1,2-Epoxyhexadecan oder 1,2-Epoxyoctadecan oder von Styroloxid ab.

Bei dem Rest R² handelt es sich um eine Methylene phosphonsäuregruppe -CR'₂-PO₃H₂ oder ein Salz davon, wobei es sich bei den Resten R' unabhängig voneinander um Wasserstoff oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest handeln kann. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens einem der Reste R' um Wasserstoff und besonders bevorzugt handelt es sich bei beiden um Wasserstoff, d.h. bei R² handelt es sich um -CH₂-PO₃H₂ oder ein Salz davon.

35 Bei dem Rest R³ handelt es sich um einen Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, einem C₁- bis C₅-Alkylrest, R¹ oder R².

Bevorzugt handelt es sich bei den Komplexbildnern auf gemäß Formel (I) um solche der Formel (R¹)₂N-CH₂-PO₃H₂ oder R¹-N(-CH₂-PO₃H₂)₂, besonders bevorzugt um (R¹)₂N-CH₂-PO₃H₂, wobei es sich bei R¹ bevorzugt um einen 2-Ethylhexylrest handelt. Selbstverständlich kann es sich auch um die entsprechenden Salze, insbesondere die entsprechenden Alkalimetallsalze handeln.

Komplexbildner auf Basis von Diaminen weisen die allgemeine Formel (II) auf.



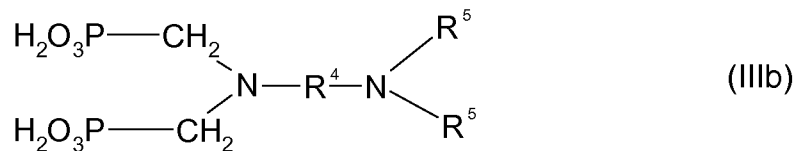
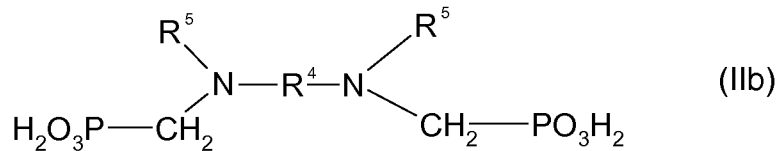
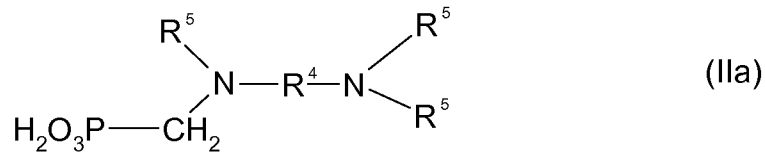
5

Hierbei handelt es sich bei R⁴ um eine geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₂-Alkylengruppe, bevorzugt eine C₂- bis C₈-Alkylengruppe und besonders bevorzugt eine C₂- bis C₆-Alkylengruppe. Beispiele von Resten R⁴ umfassen Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, Dimethylmethylen, Ethylmethylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 2,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentamethylen, 1,6-Hexamethylen und 1,8-Octamethylen. Bevorzugt handelt es sich um 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,3-Propylen und besonders bevorzugt um 1,2-Ethylen.

15 Bei R⁵ handelt es sich unabhängig voneinander um einen Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, einem C₁- bis C₅-Alkylrest, R¹ oder R², mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens einem der Reste R⁵ um einen Rest R¹ handelt und bei mindestens einem weiteren Rest R⁵ um einen Rest R².

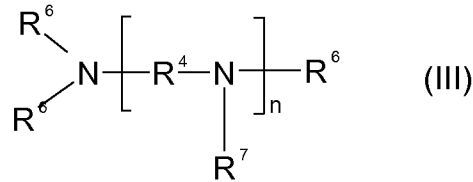
20

Beispiele von Komplexbildnern (II) umfassen solche der Formeln (IIa), (IIb) und (IIc).



25

Komplexbildner auf Basis von Polyaminen weisen die allgemeine Formel (III) auf.

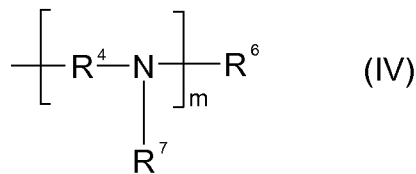


5

Hierbei hat R^4 die oben definierte Bedeutung, wobei die verschiedenen Reste R^4 in Formel (III) gleich oder verschieden sein können. Bei den Resten R^6 handelt es sich unabhängig voneinander um einen Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, einem C₁- bis C₅-Alkylrest, R^1 oder R^2 .

10

Bei R^7 handelt es sich um einen Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, einem C₁- bis C₅-Alkylrest, R^1 oder R^2 oder um einen Rest der allgemeinen Formel (IV)



15

Ein Rest der Formel (IV) stellt eine Verzweigung dar, welche selbst wiederum verzweigt sein kann.

Die Indices n um m haben jeweils mindestens den Wert von 1, wobei die Summe aus n und m –addiert über alle Verzweigungen– 2 bis 30000 beträgt. Oligomere mit einer Summe $n+m < 10$ können hierbei linear oder verzweigt sein, während Polymere in aller Regel Verzweigungen aufweisen.

Bei den Komplexbildnern der Formel (III) handelt es sich bei mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 60 % und besonders bevorzugt mindestens 75 % aller im Molekül vorkommenden Reste R^6 und R^7 um Reste R^1 und/oder R^2 , mit der Maßgabe, dass das Zahlenverhältnis von Kohlenwasserstoffgruppen R^1 zu den Methylene phosphonsäuregruppen R^2 $X_{\text{R}^1}/X_{\text{R}^2}$ 10:1 bis 1:2 beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis $X_{\text{R}^1}/X_{\text{R}^2}$ 5:1 bis 1:1 und besonders bevorzugt 2:1 bis 1:1.

30

Die Anzahl der Substituenten R^1 und R^2 in Formel (III) sowie deren Verhältnis wird hierbei vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Komplexbildner im Trennprozess eingestellt. Je nach Art und Anzahl der Reste R^1 bis R^2 weisen die Ei-

genschaften der verwendeten Komplexbildner eher hydrophile oder eher hydrophobe Eigenschaften auf.

Die bevorzugt zu verwendenden Komplexbildner (I), (II) oder (III) lassen sich nach
5 gängigen Methoden herstellen. Verbindungen mit $R^1 = R^2 = \text{Wasserstoff}$ können am
einfachsten durch Umsetzung von entsprechenden Aminen mit Formaldehyd (oder
Paraformaldehyd) und phosphoriger Säure unter Säurekatalyse (z.B. anorganische
Säuren oder Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure, Sulfonsäuren wie p-
Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure oder Carbonsäuren wie der Mischung Eis-
10 essig/Acetanhydrid) erhalten werden.

Derartige Umsetzungen von Aminen mit Formaldehyd und phosphoriger Säure werden
üblicherweise bei 0 bis 150°C, insbesondere 50 bis 120°C, vor allem 80 bis 110°C,
durchgeführt. Amin, Formaldehyd und phosphorige Säure werden vorteilhafterweise,
15 bezogen auf eine N-H-Bindung, im molaren Verhältnis von 1 : (2 bis 6) : (1 bis 4) ein-
gesetzt.

Alternativ können diese Verbindungen auch durch Hydrolyse entsprechender
Phosphonsäureester, zugänglich durch Umsetzung mit Phosphiten anstelle von phos-
20 phoriger Säure, erhalten werden.

Ein anderer Syntheseweg, der insbesondere für Verbindung mit $R^1 \neq H$ von Interesse
ist, geht von Aldehyden (z.B. der Formel $R^1\text{-CHO}$) oder Ketonen (z.B. der Formel $R^1\text{-CO-R}^2$)
und den entsprechenden primären Aminen aus, welche zu Iminen umgesetzt
25 werden, an die dann phosphorige Säure angelagert wird.

Oligomere und polymere Komplexbildner der Formel (III) lassen sich in einer zweistufigen
Reaktion erhalten, indem man zunächst ein entsprechendes Oligo- oder Polyamin,
d.h. eine Verbindung (III), bei der alle Reste R^6 und R^7 für Wasserstoff stehen, in einer
30 ersten Stufe mit einem Alkylierungsmittel behandelt, wobei man ein mit Gruppen R^1
modifiziertes Oligo- oder Polyamin erhält. Dieses kann in einer zweiten Stufe wie be-
reits beschrieben phosphonomethyliert werden. Als Oligo- oder Polyamine kommen
hier insbesondere Oligo- oder Polyethylenimine in Frage, bevorzugt solche mit einer
mittleren molaren Masse M_n von 2000 bis 60000 g/mol, bevorzugt 4000 bis 40000
35 g/mol. Für den Fachmann ist klar, dass die Gruppen R^1 und R^2 hierbei statistisch von
den Oligo- und Polyaminen gebunden werden, d.h. es wird nicht ein ganz bestimmtes
Molekül gebildet, sondern eine Mischung verschiedener Moleküle. Die obigen Angaben
über die Anzahl sowie das Verhältnis der Gruppen R^1 und R^2 beziehen sich jeweils auf
40 eine solche Mischung.

Verwendung der Komplexbildner zur Emulsionsspaltung

- Die beschriebenen, öllöslichen Komplexbildner werden erfindungsgemäß in Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen verwendet. Bei den zu spaltenden Öl-
- 5 Wasser-Emulsionen kann es sich prinzipiell um beliebige Öl-Wasser-Emulsionen handeln, beispielsweise um Emulsionen, welche im Zuge der Metallbearbeitung unter Verwendung von Metallbearbeitungsflüssigkeiten anfallen, um die Abwässer von Autowaschanlagen, aus Raffinerien, chemisch-technischen Prozessen.
- 10 Der Begriff „Emulsionsspaltung“ soll auch Entölungs- (Deoiling-) Prozesse umfassen. Hierunter versteht der Fachmann das Abtrennen von geringen Anteilen von Restöl aus Wasser, z.B. aus der wässrigen Phase, welche nach der Spaltung einer Rohöl-Wasser-Emulsion verbleibt.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt zum Spalten von Rohölemulsionen verwendet. Bei den Rohölemulsionen kann es sich sowohl um Wasser-in-Öl als auch um Öl-in-Wasser-Emulsionen handeln. Die Rohölemulsionen können beispielsweise 0,1 bis 99 Gew. % Wasser beziehungsweise Salzwasser enthalten.
- 20 Bei Rohöl kann es sich um Rohöl beliebiger Herkunft handeln. Bevorzugt kann es sich um asphaltenreiche und/oder naphthensäurereiche Rohöle handeln. Es kann sich insbesondere um Rohöle mit einem Asphaltengehalt von mehr als 0,1 Gew.-%, bevorzugt mehr als 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 10 Gew. % handeln. Weiterhin kann es sich insbesondere um
- 25 Rohöle mit einem Naphthensäuregehalt von mehr als 0,01 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 1 Gew.-% handeln.
- Zur Spaltung der Öl-Wasser-Emulsionen, insbesondere der Rohöl-Wasser-Emulsionen, werden die einzusetzenden Emulsionsspalter sowie die Komplexbildner
- 30 vorzugsweise in gelöster bzw. dispergierter Form zugesetzt. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Emulsionsspalter und/oder verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden.
- Hierzu können je nach Löslichkeit der Emulsionsspalter und der Komplexbildner wäss-
- 35 rige oder organische Formulierungen eingesetzt werden. Beispiele für organische Lösemittel umfassen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol oder i-Decanol, paraffinische Lösemittel wie Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Isooctan oder Leichtbenzinfractionen, oder aromatische Lösemittel wie Toluol, Xylol oder Solventnaphtha. Wässrige Formulierungen umfassen Wasser sowie Mischungen aus
- 40 Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösemitteln wie beispielsweise Alkoholen.

Die Emulsionsspalter und Komplexbildner können je nach ihrer Löslichkeit gemeinsam gelöst werden oder aber bevorzugt in getrennten Formulierungen eingesetzt werden.

5 Die Konzentration des oder der eingesetzten Emulsionsspalter, bezogen auf den Ölgehalt der Rohölemulsion, beträgt dabei im Allgemeinen 1 ppm bis 5000 ppm, vorzugsweise 1 ppm bis 3000 ppm, besonders bevorzugt 2 ppm bis 1000 ppm und speziell 5 ppm bis 500 ppm; die Angaben „ppm“ bezieht sich hier jeweils auf die Masse des Rohöls.

10 Die Konzentration des oder der eingesetzten Komplexbildner, bezogen auf den Ölgehalt der Rohölemulsion, beträgt dabei im Allgemeinen 1 ppm bis 50000 ppm, vorzugsweise 1 ppm bis 10000 ppm, besonders bevorzugt 2 ppm bis 1000 ppm und speziell 5 ppm bis 500 ppm; die Angaben „ppm“ bezieht sich hier jeweils auf die Masse des Rohöls.

15 Anlagen und Verfahren zur Spaltung von Rohölemulsionen sind dem Fachmann bekannt. Die Emulsionsspaltung erfolgt dabei üblicherweise vor Ort, d.h. noch auf dem Ölfeld. Es kann sich dabei um eine Anlage an einer Produktionsbohrung handeln oder um eine zentrale Anlage, in welcher für mehrere Produktionsbohrungen eines Ölfeldes
20 zusammen die Spaltung der Rohölemulsionen vorgenommen wird.

Die Spaltung verläuft bereits bei der Temperatur der frisch geförderten Rohölemulsion mit einer solchen Geschwindigkeit ab, dass die Emulsion bereits auf dem Weg zu der Aufbereitungsanlage gespalten werden kann. Diese gebrochene Emulsion wird dann in
25 einem gegebenenfalls beheizten Abscheider und eventuell unter Zuhilfenahme eines elektrischen Feldes in Reinöl und Wasser beziehungsweise Salzwasser getrennt. Bei dem Abscheider kann es sich um Anlagen handeln, welche nur unter dem Einfluss der Schwerkraft separieren, also beispielsweise Absetztanks oder auch um andere Abscheider, wie beispielsweise Hydrozyklone.

30 Die Trennung der Rohölemulsion erfolgt dabei in der Regel bei 10°C bis 130°C, bevorzugt bei 20°C bis 90°C und besonders bevorzugt bei 40° bis 90°C.

35 Da Rohöle aus einem Gemisch vieler chemischer Verbindungen bestehen, ist es in der Regel erforderlich, aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung des Öls, der Wasser- und Salzanteile sowie der konkreten Bedingungen der Emulsionsspaltung, wie Temperatur, Dauer der Emulsionsspaltung, Art der Zudosierung und Wechselwirkungen mit weiteren Komponenten des Gemischs, den Emulsionsspalter und den Komplexbildner auf die konkreten Bedingungen abzustimmen. Der Fachmann
40 trifft hierzu je nach den Bedingungen eine entsprechende Auswahl.

Zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bewährt haben Komplexbildner (I) der allgemeinen Formel $(R^1)_2N-CH_2-PO_3H_2$ oder Salze davon. Bevorzugt handelt es sich bei R^1 um einen 2-Ethylhexylrest.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Komplexbildner

10 Komplexbildner A:

Umsetzungsprodukt von Di-2-ethylhexylamin mit phosphoriger Säure und Formaldehyd

(Synthese entsprechend WO 98/14621, Beispiel 1)

15 Es wurden 289,8 g (1,20 mol) Di-2-ethylhexylamin vorgelegt und 118,1 g (1,44 mol) phosphorige Säure in 160 ml Wasser gelöst zugetropft. Anschließend wurden 85,2 g konzentrierte Schwefelsäure, die mit 75 ml Wasser verdünnt worden waren, zudosiert. Das erhaltene Gemisch wurde auf ca. 100°C erhitzt und 247 g (3,0 mol) wäßrige Formaldehydlösung (36,5 %ig) wurden zugetropft. Es wurde 40 Stunden unter Rückfluß
20 erhitzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und 3 mal mit jeweils 500 ml Wasser gewaschen. Restwasser in der gewaschenen organischen Phase wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt. Ausbeute: 370 g gelbes viskoses Öl (92 % d.Th.); Nebenprodukt: Methyl-di-(2-ethylhexylamin); Elementaranalyse: $P_{gef.}$ 7,1 %, $N_{gef.}$ 4,3 %.

25

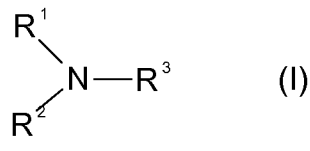
30

35

40

Patentansprüche

1. Verfahren zum Spalten von Öl-Wasser-Emulsionen, bei dem die Demulgierung in Gegenwart mindestens eines Emulsionsspalters vorgenommen wird, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich mindestens einen, mindestens zweizähligen Komplexbildner einsetzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Rohöl-Wasser-Emulsionen handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohöl einen Asphaltengehalt von mindestens 1 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohöl einen Naphthensäuregehalt von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen Phosphonsäuregruppen umfassenden Komplexbildner handelt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass es sich bei dem Komplexbildner um mindestens einen ausgewählt aus der Gruppe von Komplexbildnern (I), (II) oder (III) handelt, wobei die Komplexbildner wie folgt definiert sind:
- (I) Derivate von Monoaminen der allgemeinen Formel (I)



wobei die Reste R¹, R² und R³ die folgende Bedeutung haben:

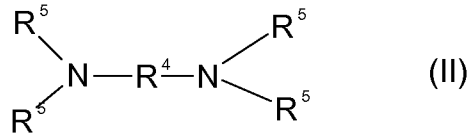
R¹: geradkettiger, verzweigter, gesättigter oder ungesättigter aliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher optional mit einer OH-Gruppe substituiert sein kann,

R²: -CR₂-PO₃H₂ oder ein Salz davon, wobei es sich bei den Resten R¹ unabhängig voneinander um Wasserstoff oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest handelt,

R³: ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, einem C₁- bis C₅-Alkylrest, R¹ oder R².

(II) Derivate von Diaminen der allgemeinen Formel (II)

5



wobei die Reste R⁴ und R⁵ die folgende Bedeutung haben:

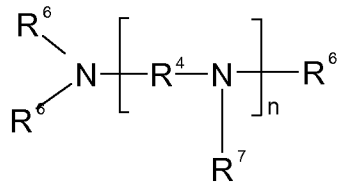
10

R⁴: geradkettige oder verzweigte C₁- bis C₁₂-Alkylengruppe,

R⁵: unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkylresten, R¹ oder R², mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens einem der Reste R⁵ um einen Rest R¹ und bei mindestens einem weiteren Rest R⁵ um einen Rest R² handelt.

15

(III) Derivate von Oligo- oder Polyminen der allgemeinen Formel (III)



20

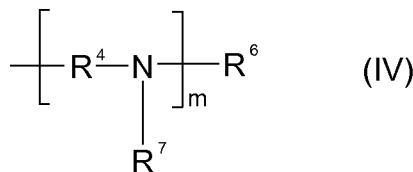
wobei der Rest R⁴ wie oben definiert ist, und R⁶, R⁷ und n die folgende Bedeutung haben:

25

R⁶: unabhängig voneinander ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkylresten, R¹ oder R²,

R⁷: ein Rest ausgewählt aus der Gruppe von Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkylresten, R¹, R² oder ein Rest der allgemeinen Formel (IV)

30



wobei die Indices n um m jeweils mindestens den Wert von 1 aufweisen und die Summe aus n und m –addiert über alle Verzweigungen- 2 bis 30000 beträgt,

- 5 mit der Maßgabe dass es sich bei mindestens 50 % aller im Komplexbildner (III) vorkommenden Reste R^6 und R^7 um Reste R^1 und/oder R^2 handelt, wobei das Zahlenverhältnis von Kohlenwasserstoffgruppen R^1 zu den Methylenphosphonsäuregruppen R^2 X_{R^1}/X_{R^2} 10:1 bis 1:2 beträgt.
- 10 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^1 um einen geradkettigen oder verzweigten C_6 - bis C_{30} -Alkylrest handelt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^2 um $-CH_2-PO_3H_2$ handelt.
- 15 9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um mindestens einen Komplexbildner (I) der allgemeinen Formel $(R^1)_2N-CH_2-PO_3H_2$ oder ein Salz davon handelt.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei R^1 um einen 2-Ethylhexylrest handelt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 50000 ppm bezüglich der zu spaltenden Öl-Wasser-Emulsion einsetzt.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/054703
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10G33/04 B01D17/04

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)
C10G B01D

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/045875 A1 (NGUYEN TRAN M [US]; KREMER LAWRENCE N [US]; WEERS JERRY J [US]) 11 March 2004 (2004-03-11) paragraphs [0002], [0 25], [0 40] claims 14,19	1-11
X	US 4 938 876 A (OHSOL ERNEST O [US]) 3 July 1990 (1990-07-03) column 4, line 1 - line 58 column 7, line 67 - column 8, line 2 column 9, line 48 - column 10, line 5 claims 1, 10, 18	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	*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
E earlier document but published on or after the international filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 4 September 2009	Date of mailing of the international search report 11/09/2009
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bernet, Olivier
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 080 779 A (AWBREY SPENCER S [US]; GROPP RONALD W [US]) 14 January 1992 (1992-01-14) column 2, line 35 - line 49 column 3, line 1 - line 14 column 4, line 19 - column 5, line 37 claims 1,11 -----	1-11
X	US 3 259 587 A (DICKSON WOODROW J; JENKINS FRED W) 5 July 1966 (1966-07-05) column 30, line 61 - column 35, line 10 claim 1 -----	1-11
A	US 6 267 936 B1 (DELMAS FRANCISCO [PT]; NOGUEIRA CARLOS [PT]; EHLE MICHAEL [DE]; OPPENL) 31 July 2001 (2001-07-31) cited in the application the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/054703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2004045875	A1	11-03-2004	AU 2003268267 A1	19-03-2004
			CA 2495087 A1	11-03-2004
			CN 1678716 A	05-10-2005
			EP 1530620 A1	18-05-2005
			GB 2405412 A	02-03-2005
			JP 2005537351 T	08-12-2005
			KR 20050083663 A	26-08-2005
			WO 2004020553 A1	11-03-2004
			US 2005241997 A1	03-11-2005
			US 2009152164 A1	18-06-2009
US 4938876	A	03-07-1990	CA 2048635 A1	03-09-1990
			DE 69012988 D1	03-11-1994
			DE 69012988 T2	11-05-1995
			EP 0465485 A1	15-01-1992
			ES 2064724 T3	01-02-1995
			JP 2962821 B2	12-10-1999
			JP 5504714 T	22-07-1993
			WO 9009833 A1	07-09-1990
US 5080779	A	14-01-1992	NONE	
US 3259587	A	05-07-1966	NONE	
US 6267936	B1	31-07-2001	AU 738380 B2	20-09-2001
			AU 4774297 A	24-04-1998
			CA 2261626 A1	09-04-1998
			WO 9814621 A1	09-04-1998
			EP 0834581 A1	08-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054703

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C10G33/04 B01D17/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C10G B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/045875 A1 (NGUYEN TRAN M [US]; KREMER LAWRENCE N [US]; WEERS JERRY J [US]) 11. März 2004 (2004-03-11) Absätze [0002], [0 25], [0 40] Ansprüche 14,19 -----	1-11
X	US 4 938 876 A (OHSOL ERNEST O [US]) 3. Juli 1990 (1990-07-03) Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 58 Spalte 7, Zeile 67 - Spalte 8, Zeile 2 Spalte 9, Zeile 48 - Spalte 10, Zeile 5 Ansprüche 1, 10, 18 ----- -/--	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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

4. September 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bernet, Olivier

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 080 779 A (AWBREY SPENCER S [US]; GROPP RONALD W [US]) 14. Januar 1992 (1992-01-14) Spalte 2, Zeile 35 - Zeile 49 Spalte 3, Zeile 1 - Zeile 14 Spalte 4, Zeile 19 - Spalte 5, Zeile 37 Ansprüche 1,11	1-11
X	US 3 259 587 A (DICKSON WOODROW J; JENKINS FRED W) 5. Juli 1966 (1966-07-05) Spalte 30, Zeile 61 - Spalte 35, Zeile 10 Anspruch 1	1-11
A	US 6 267 936 B1 (DELMAS FRANCISCO [PT]; NOGUEIRA CARLOS [PT]; EHLE MICHAEL [DE]; OPPENL) 31. Juli 2001 (2001-07-31) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004045875 A1	11-03-2004	AU 2003268267 A1	19-03-2004
		CA 2495087 A1	11-03-2004
		CN 1678716 A	05-10-2005
		EP 1530620 A1	18-05-2005
		GB 2405412 A	02-03-2005
		JP 2005537351 T	08-12-2005
		KR 20050083663 A	26-08-2005
		WO 2004020553 A1	11-03-2004
		US 2005241997 A1	03-11-2005
		US 2009152164 A1	18-06-2009
US 4938876 A	03-07-1990	CA 2048635 A1	03-09-1990
		DE 69012988 D1	03-11-1994
		DE 69012988 T2	11-05-1995
		EP 0465485 A1	15-01-1992
		ES 2064724 T3	01-02-1995
		JP 2962821 B2	12-10-1999
		JP 5504714 T	22-07-1993
		WO 9009833 A1	07-09-1990
US 5080779 A	14-01-1992	KEINE	
US 3259587 A	05-07-1966	KEINE	
US 6267936 B1	31-07-2001	AU 738380 B2	20-09-2001
		AU 4774297 A	24-04-1998
		CA 2261626 A1	09-04-1998
		WO 9814621 A1	09-04-1998
		EP 0834581 A1	08-04-1998