(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
26. November 2009 (26.11.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/141007 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/44 (2006.01) *C09K 8/00* (2006.01)
C08F 292/00 (2006.01) *C08J 5/00* (2006.01)
C09K 8/487 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/056240

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2008 (21.05.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF CONSTRUCTION POLYMERS GMBH** [DE/DE]; Dr. Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **REICHENBACH-KLINKE, Roland** [DE/DE]; Gmelchstr. 28, 83278 Traunstein (DE). **PLANK, Johann** [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Str. 9, 83308 Trostberg (DE). **LANGE, Peter** [DE/DE]; Rosenweg 5 a, 83119 Obing (DE). **KEILHOFER, Gregor** [DE/DE]; Am Anger 19 a, 83342 Tacherting (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, 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, 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)*

(54) **Title**: GRAFT COPOLYMER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung**: PFROPF-COPOLYMER, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to a graft copolymer on the basis of a component a), comprising silica, which has been converted using unsaturated silane, and a sulfonic acid-containing polymer component b). The silica used is preferably nanosilica, and the unsaturated silane is an ethylenically unsaturated alkoxy silane. Component b) is represented by a copolymer on the basis of AMPS and a further ethylenically unsaturated monomer. The polymer according to the invention, which generally constitutes a nanocomposite, is excellently suited as an additive in construction chemistry applications and for the development, extraction and completion of underground crude oil and natural gas deposits, wherein the effect thereof as a water retention agent is particularly advantageous for high salinity and elevated temperatures.

(57) **Zusammenfassung**: Vorgeschlagen wird ein Pfropf-Copolymer auf Basis einer Komponente a), bestehend aus Silica, welches mit einem ungesättigten Silan umgesetzt worden ist, und einer Sulfonsäure-haltigen Polymerkomponente b). Bei dem verwendeten Silica handelt es sich vorzugsweise um Nanosilica und beim ungesättigten Silan um ein ethylenisch ungesättigtes Alkoxysilan. Die Komponente b) wird durch ein Copolymer auf Basis von AMPS und einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer repräsentiert. Das erfindungsgemäße Polymer, welches in der Regel ein Nanokomposit darstellt, eignet sich hervorragend als Additiv in bauchemischen Anwendungen und bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten, wobei seine Wirkung als Wasserretentionsmittel bei hohen Salinitäten und gesteigerten Temperaturen besonders vorteilhaft ist.

WO 2009/141007 A1

Pfropf-Copolymer, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Pfropf-Copolymer, ein Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung.

Copolymere, auch in gepfropfter Form, sind hinlänglich bekannt und werden aufgrund ihrer spezifischen Monomerzusammensetzung in den unterschiedlichsten Verwendungsgebieten eingesetzt.

Im bauchemischen Bereich werden Copolymere häufig auch als Wasserretentionsmittel, die auch als Fluid-Loss-Additive bezeichnet werden, verwendet. Ein spezielles Einsatzgebiet ist in diesem Zusammenhang die Zementierung von Bohrlöchern bei der Erschließung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten.

Unter Fluid-Loss-Additiven bzw. Wasserretentionsmitteln werden Verbindungen verstanden, welche die Wasserabgabe einer Zementschlämme reduzieren. Dies ist insbesondere auch im Bereich der Erdöl- und Erdgasexploration von Bedeutung, da Zementschlämmen, die im Wesentlichen aus Zement und Wasser bestehen, bei der Zementierung der Bohrlöcher durch den Ringraum zwischen dem sogenannten Casing und der Bohrlochwand gepumpt werden. Dabei können Wassermengen aus der Zementschlämme an die Untergrundformation abgegeben werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Zementschlämme bei der Bohrlochzementierung an porösen Gesteinsschichten vorbeifließt. Das aus der Zementschlämme stammende, alkalisierte Wasser kann dann in den Formationen Tone zum Quellen bringen und mit Kohlendioxid aus dem Erdgas- oder Erdöl Calciumcarbonat-Niederschläge bilden. Durch diese Effekte wird die Permeabilität der Lagerstätten reduziert und in der Folge werden auch die Produktionsraten negativ beeinflusst.

Außerdem erstarrt die Zementschlämme durch die Wasserabgabe an die porösen Untergrundformationen nicht mehr homogen und wird dadurch für Gase sowie für flüssige Kohlenwasserstoffe und Wasser durchlässig. In der Folge führt dies zum Entweichen der fossilen Energieträger durch den mit porösem Zement gefüllten Ringraum.

Man ist deshalb seit längerer Zeit kontinuierlich bestrebt, derartige Wasserverluste der verwendeten Zementschlämme auf ein tolerierbares Minimum herabzusetzen.

Aus EP 0 116 671 A1 ist beispielsweise eine Zementschlämme für Tiefbohrungen vorbeschrieben, die mit ihrem Gehalt an Copolymerisaten den Wasserverlust vermindern soll. Einen wichtigen Bestandteil der verwendeten Mischpolymerisate bilden Acrylamide und insbesondere die Acrylamido-methyl-propansulfonsäure (AMPS). Gemäß diesem Dokument sollen die Zementschlämmen zwischen 0,1 und 3 Gew.-% der geeigneten Copolymerisate enthalten.

Mit der Bohrlochzementierung und einer dafür geeigneten Zusammensetzung befasst sich EP 1 375 818 A1. Ebenfalls zur Fluid-Loss-Kontrolle wird ein Polymeradditiv eingesetzt, welches neben AMPS zusätzlich Maleinsäure, N- Vinylcaprolactam und 4-Hydroxybutylvinylether enthält.

Ebenfalls auf Basis von AMPS bzw. einem hydrolysierten Acrylamid ist ein Copolymer entsprechend US 4,015,991. Die in diesem Patent beschriebenen Copolymere sollen ebenfalls das Wasserretentionsvermögen in zementären Zusammensetzungen verbessern. Als vorrangiges Einsatzgebiet ist das Zementieren von Bohrlöchern genannt.

Gegenüber hydrolytischen Einflüssen stabile Polymere, die auch bei der Bohrlochzementierung eingesetzt werden können, beschreibt US 4,515,635. Bei den jeweiligen Verwendungsfällen soll der Wasserverlust durch die beschriebenen Polymere herabgesetzt werden. Die Copolymere bestehen im Wesentlichen aus N,N-Dimethylacrylamid und AMPS. Ähnliche Polymere sind dem US-Patent 4,555,269 zu entnehmen. Die hier beschriebenen Copolymere weisen ein spezifisches Verhältnis zwischen den Monomer-Komponenten N,N-Dimethylacrylamid und AMPS auf.

Auch die nachfolgend aufgeführten US-Patente haben Verbindungen mit wasserrückhaltenden Eigenschaften zum Gegenstand:

Die wasserlöslichen Copolymere gemäß US 6,395,853 B1 enthalten u. a. auch die Bausteine Acrylamid und AMPS. Im Vordergrund dieses Schutzrechtes steht ein Verfahren zur Verringerung des Wasserverlustes in einer Slurry, die zur Gewinnung von Erdöl verwendet wird. Besonders genannt sind in diesem Zusammenhang die Bohr-

lochzementierung und Komplettierung sowie der diesen Verfahrensschritten vorhergehende Bohrlochschlamm.

Im Mittelpunkt von US 4,700,780 steht ein Verfahren zur Reduzierung des Wasserverlustes in zementhaltigen Zusammensetzungen, die auch definierte Salzkonzentrationen umfassen. Beim Wasserretentionsmittel handelt es sich wiederum um ein Polymer oder Polymersalz von AMPS, wobei in diesem Fall noch die Bausteine Styrol und Acrylsäure vorhanden sein müssen.

Schließlich kann dem US Dokument 6,855,201 B2 eine Zementzusammensetzung entnommen werden, die aus einer hydraulischen Zementkomponente, Wasser und einem polymeren Additiv zur Fluid-Loss-Kontrolle besteht. Das Copolymer basiert auf AMPS, dem Kalziumsalz von Maleinsäure, N-Vinylcaprolactam und 4-Hydroxybutylvinylether. Dieses Polymer wird der Zementzusammensetzung in Mengen zwischen 0,1 und 2 Gew.-% zugesetzt.

Copolymere mit anorganischen und/oder organischen Siliciumverbindungen sind ebenfalls bekannt:

Die Patentschrift EP043159 beschreibt ein Trägermaterial für die Chromatographie. Dieses Trägermaterial besteht aus anorganischen, silanisierten Partikeln, an welche ein Copolymer kovalent gebunden ist. Die anorganischen Partikel werden dabei zunächst mit einem gesättigten Alkoxysilan umgesetzt. Als Silane sind Aminosilane, Mercaptosilane, Estergruppen-haltige Silane und bevorzugt Glycidoxysilane genannt. Anschließend können im Sinne einer Additionspolymerisation verschiedene Acrylamide an diese silanisierten Partikel polymerisiert werden. Als geeignetes Acrylamid ist u. a. AMPS erwähnt.

Die Patentschrift EP0505230 beschreibt Silica-Partikel in einer Polymermatrix mit filmbildenden Eigenschaften. Auch hier werden die Silica-Partikel zunächst mit einem Silan funktionalisiert, wobei es sich hier allerdings um doppelbindungshaltige Silane handelt. Anschließend werden an diese silanisierten Silica-Partikel verschiedene Monomere anpolymerisiert. Als Monomere sind Alkyl(meth)acrylate, ungesättigte Monocarbonsäuren, aromatische Vinylverbindungen, Diene (Butadien, Chloropren), Vinylacetat, Styrol genannt. Außerdem können mehrwertige, ungesättigte Carbonsäuren oder ungesättig-

te Sulfonsäuren (z. B. AMPS) in Anteilen bis 15 Gew.-% enthalten sein. Die Verwendung dieser filmbildenden Polymere ist auf die Lack-Industrie beschränkt.

Eine Beschichtung, welche aus einem radikalisch härtenden Monomer oder Oligomer und einem oberflächenbehandelten anorganischen Partikel besteht, ist aus WO 01/18082 bekannt. Das Partikel ist mit einem Fluorsilan und einem vernetzbaren Silan beschichtet, wobei als vernetzbare Silane auch doppelbindungshaltige Silane genannt sind. AMPS ist als geeignetes Monomer erwähnt.

Schließlich beschreibt DE102005000918 ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen mehrkomponentigen Dispersion. Diese Dispersion wird durch radikalische Polymerisation von verschiedenen Monomeren in Gegenwart von anorganischen Partikeln und eines Dispergiermittels hergestellt. Die Monomermischung enthält dabei wenigstens eine Epoxidgruppen-haltige Verbindung. Als zusätzliche Monomere sind auch ungesättigte Silane und Sulfonsäuren erwähnt.

Diese Vielzahl an bekannten Co- bzw. Pfropfpolymeren besitzen, wie bereits kurz angesprochen, in Abhängigkeit von ihrer Monomerzusammensetzung ein jeweils unterschiedliches Eigenschaftsprofil mit spezifischen Vor- und Nachteilen. Eine allgemeine Schwäche, die den meisten dieser Polymere zu eigen ist, besteht darin, dass im Hinblick auf deren Einsatz im bauchemischen Bereich ihre Fluid-Loss-Wirkung in Gegenwart zweiwertiger Salze, wie sie typischerweise auch im Meerwasser, welches häufig zum Anrühren der Zementschlämmen bei off-shore Öl-und Gasbohrungen verwendet wird, enthalten sind, und/oder bei sehr hohen Temperaturen über 190° Fahrenheit nachlässt, wobei auch ein totaler Wirkungsverlust auftreten kann.

Wie eben exemplarisch belegt, wird seit langem intensiv versucht, neue Polymere bereitzustellen, deren Wasserretentionsvermögen insbesondere im Bereich der Öl- und Gasexploration stabil ist, so dass von einem vorteilhaften Preis/Leistungsverhältnis ausgegangen werden kann.

Da die Salzbeständigkeit, aber auch die Temperaturtoleranz nach wie vor in spezifischen Anwendungsfällen der Verbesserung bedarf, hat sich für die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, ein neues Pfropf-Copolymer bereitzustellen, das auf den bewährten Monomerbausteinen aufbaut, jedoch durch Variation der Pfropfungspartner

zu einem Eigenschaftsprofil führt, welches insbesondere in Gegenwart zweiwertiger Salze und unter sehr hohen Temperaturen deutliche Verbesserungen zeigt.

Gelöst wurde diese Aufgabe mit einem wasserlöslichen Pfropf-Copolymer auf Basis einer Komponente a) bestehend aus Silica, welches mit einem ungesättigten Silan umgesetzt worden ist, und einer wasserlöslichen Sulfonsäure-haltigen Polymerkomponente b).

Es hat sich nun überraschend herausgestellt, dass dieses Pfropf-Copolymer eine deutlich verbesserte Wirkung als Wasserretentionsmittel zeigt, wobei seine Vorteile insbesondere unter anspruchsvollen Bedingungen zum Tragen kommen. Auf Grund seiner Monomerbausteine kann dieses Pfropf-Copolymer sehr wirtschaftlich hergestellt werden. Vor allem unter salinen Bedingungen hat sich gezeigt, dass die Fluid-Loss-Wirkung der erfindungsgemäßen Pfropf-Copolymere gegenüber den bisher bekannten Copolymeren deutliche Vorteile aufweist.

Hinsichtlich des Silica-Bestandteils in Komponente a) hat es sich im Rahmen der vorläufigen Erfindung als vorteilhaft gezeigt, wenn dieser Silica-Bestandteil auf eine wässrige kolloiddisperse Lösung von amorphem Siliciumdioxid (SiO_2) zurückgeht. Besonders geeignet für die nachfolgende Umsetzung mit einem ungesättigten Silan hat sich so genanntes Nano- und Microsilica gezeigt.

Bei Nanosilica handelt es sich um wässrige, kolloidale Lösungen, die ausschließlich Siliciumdioxid enthalten. Die mittlere Partikelgröße dieses Siliciumdioxids bewegt sich im Bereich zwischen 5 und 500 nm, wobei Bereiche zwischen 15 und 100 nm, und insbesondere zwischen 30 und 70 nm zu bevorzugen sind.

Microsilica besteht aus Teilchen mit einer Größenordnung von 0,5 bis ca. 100 µm. Dazu zählen bspw. pyrogene Kieselsäuren, gefällte Kieselsäuren, Ofenstäube und Flugaschen.

Die Silanverbindung, die durch Umsetzung mit dem genannten Silica in die Komponente a) eingeht, sollte erfindungsgemäß ein ethylenisch ungesättigtes Alkoxysilan sein. Die Anzahl der Kohlenstoffatome sollte bei diesen Alkoxysilanen zwischen 5 und 15 betragen. Als besonders geeignete Vertreter haben sich Vertreter der Reihe 3-Methacryloxypropyltrialkoxysilan, 3-Methacryloxypropyldialkoxyalkylsilan, Methacrylo-

xymethyltrialkoxysilan, (Methacryloxymethyl)dialkoxyalkylsilan, Vinyldialkoxyalkylsilan oder Vinyltrialkoxysilan gezeigt. Geeignet sind auch Silane, welche zunächst keine Doppelbindung aufweisen, sich aber durch Umsetzung mit einer geeigneten ethylenisch ungesättigten Verbindung in ein Doppelbindung-haltiges Silan umwandeln lassen. In Frage kommt hier beispielsweise das Umsetzungsprodukt von Aminopropyltrimethoxysilan und Maleinsäureanhydrid. Dabei kann auch schrittweise vorgegangen werden, d.h. man lässt zunächst das Silica mit dem Aminosilan reagieren, worauf dann im nächsten Schritt mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt und schließlich an der Doppelbindung polymerisiert wird.

Als geeignete wasserlösliche Sulfonsäure-haltige Polymerkomponenten b) haben sich insbesondere Copolymere von Acrylamido-methyl-propansulfonsäure (AMPS) oder Vinylsulfonsäure mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren gezeigt. Ausgewählt werden derartige Monomere vorzugsweise aus der Reihe der Vinylether, Allylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylacrylsäure, 2-Propylacrylsäure, Vinylessigsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure sowie deren Amide. Geeignet sind auch allgemein Styrole, Vinylphosphonsäure oder ethylenisch ungesättigte Silane. Auch mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Glycerindimethacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat können zum Einsatz kommen. Als besonders bevorzugt haben sich ungesättigte Amidverbindungen, wie z. B. N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid oder Acrylamid und deren Derivate erwiesen und hier insbesondere das N,N-Dimethylacrylamid.

Die Variabilität hinsichtlich der Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Pfropf-Copolymers zeigt sich nicht nur in den Auswahlmöglichkeiten der ihm zugrunde liegenden Monomere, sondern auch im Massenverhältnis der Komponente a) und b) zueinander. Entsprechend der vorliegenden Erfindung kann dieses vorzugsweise 10 bis 1 : 1 bis 10 betragen, und besonders bevorzugt 5 bis 1 : zu 1 bis 5. Als vorteilhaft hat es sich auch gezeigt, wenn der Anteil der Komponente a) am Pfropf-Copolymer von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 70 Gew.-% beträgt. Der Anteil der Komponente b) am Copolymer sollte von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 60 Gew.-% betragen.

Als ebenfalls besonders vorteilhaft ist eine Variante des Pfropf-Copolymers gemäß Erfindung anzusehen, bei der dieses ein Nanokomposit darstellt. Hierbei soll die Komponente b) kovalent über das Silan an die Oberfläche des Silica gebunden sein.

Schließlich kann das beanspruchte Pfropf-Copolymer als Feststoff, und in diesem Fall insbesondere als Pulver, aber auch als Gel, Kolloid oder Suspension vorliegen. Mitumfasst ist auch eine Variante, bei der das Copolymer einen Wasseranteil von 50 bis 70 Gew.-% aufweist. Unabhängig davon, in welcher der genannten Formen oder geeigneten Mischformen davon das Copolymer vorliegt, sollte dessen durchschnittliche Partikelgröße zwischen 5 und 2000 nm und insbesondere zwischen 50 und 1000 nm betragen.

Neben dem Polymer selbst umfasst die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zu dessen Herstellung, welches sich insgesamt als sehr einfach präsentiert:

Im Verfahrensschritt a) wird das jeweilige Silica mit dem ungesättigten Silan umgesetzt und anschließend werden in der Verfahrensstufe b) dem so umgesetzten Silan die Monomere der Sulfonsäure-haltigen Komponente b) aufgepfropft. Das Molverhältnis von Silica und Silan sollte im Verfahrensschritt a) 200 : 1 bis 20 betragen.

Als Starter der Polymerisationsreaktion in Verfahrensstufe b) hat sich Natriumperoxodisulfat besonders bewährt. Aber auch andere gebräuchliche Initiatoren wie Peroxide, Redoxinitiatoren oder Diazoverbindungen sind geeignet.

Die Verfahrensbedingungen sind im Wesentlichen unkritisch. Es hat sich allerdings als günstig herausgestellt, wenn die Verfahrensschritte a) und/oder b) unabhängig voneinander bei Temperaturen durchgeführt werden, die zwischen 30 und 100°C liegen. Für die Verfahrensstufe a) werden Temperaturen zwischen 60 und 75° empfohlen, wobei eine Temperatur um 70°C besonders geeignet ist. Für die Verfahrensstufe b) sollte ein Temperaturbereich zwischen 40 und 60°C gewählt werden, wobei in diesem Falle Temperaturen um 50°C besonders geeignet sind.

Wie bereits angesprochen, liegt ein besonderes Augenmerk hinsichtlich der Verwendung der erfindungsgemäßen Pfropf-Copolymere bei den bauchemischen Anwendungen. Aus diesem Grund beansprucht die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des Pfropf-Copolymers als Additiv in bauchemischen Anwendungen und insbesondere

bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten, wobei sein Einsatz als Wasserretentionsmittel als besonders vorteilhaft anzusehen ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit den vorgeschlagenen Pfropf-Copolymeren Verbindungen zur Verfügung gestellt werden, die den Einsatz Sulfonsäure-haltiger Additive im bauchemischen Bereich zusätzlich weiter verbessern. Insbesondere auf Grund der Salztoleranz und einer signifikant erhöhten Temperaturstabilität im Bereich von $\geq$ 190° Fahrenheit sind die Pfropf-Copolymeren gemäß vorliegender Erfindung hervorragend als Wasserretentionsmittel bzw. Fluid-Loss-Additive geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen diese Vorteile.

Beispiele

1) Herstellungsbeispiel:

131,6 g Levasil® 50/50% (Kieselsol der Fa. H.C. Starck), 65,8 g dest. H_2O und 5,6 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Dynasylan MEMO der Fa. Degussa AG) wurden 30 min verrührt. Während dieser Zeit dickte die Mischung merklich an und wurde daher mit weiteren 65,8 g Wasser verdünnt. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren 4h bei 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 30 g AMPS, 20 g DMA (N,N-Dimethylacrylamid) und 5,76 g $Ca(OH)_2$ in 150 g Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1h mit N_2 gespült; dann wurden 2,28 g $Na_2S_2O_8$ als Starter zugegeben und auf 50°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 h ließ man die Mischung auf Raumtemperatur (ca. 22°C) abkühlen. Es wurde ein weißes Gel mit einem Feststoffgehalt von 26,6 Gew.-% erhalten.

2) Anwendungsbeispiele

Anwendungsbeispiel 2.1

Der Fluid-Loss wurde nach API-Norm 10A bei 125°F in folgender Schlämme bestimmt:

800 g Class G – Zement (Dyckerhoff Black Label)

352 g dest. H2O

1 ml Tributylphosphat

Fluid-Loss– Additiv mit Dosierung	Fluid-Loss [ml]
1% bwoc Polymer gemäß Herstellungsbeispiel 1 (Erfindung)	64
0,4% bwoc (AMPS/DMA-Copolymer + 0,6% bwoc Levasil® 50/50%) (Vergleich)	82

Der Vergleich des erfindungsgemäßen Nanokomposits mit einer Mischung aus einem Standard AMPS/DMA-Copolymer und Nanosilica, welche den Mengenverhältnissen von Copolymer und Silica im Nanokomposit entsprach, zeigt, dass der Fluid-Loss des erfindungsgemäßen Nanokomposits bei der relativ niedrigen Messtemperatur nur unwesentlich besser ist als derjenige der Vergleichsmischung.

Anwendungsbeispiel 2.2

Der Fluid-Loss wurde nach API-Norm 10A bei 190°F in folgender Schlämme bestimmt:

800 g Class G – Zement (Dyckerhoff Black Label)
352 g dest. H2O
1 ml Tributylphosphat

Fluid-Loss– Additiv mit Dosierung	Fluid-Loss [ml]
1% bwoc Polymer gemäß Herstellungsbeispiel 1 (Erfindung)	70
0,4% bwoc (AMPS/DMA-Copolymer + 0,6% bwoc Levasil® 50/50%) (Vergleich)	180

Bei der im Vergleich zum Anwendungsbeispiel 2.1 deutlich erhöhten Messtemperatur von 190°F sind wesentliche Unterschiede zwischen dem erfindungsgemäßen Nanokomposit und der Vergleichsmischung auszumachen. Während der Fluid-Loss des Nanokomposits gegenüber der Messtemperatur von 125°F praktisch konstant bleibt, verschlechtert sich der Fluid-Loss der Mischung bei 190°F signifikant. D.h. das Fluid-Loss– Verhalten des Nanokomposits gemäß Erfindung ist temperaturunabhängig.

Anwendungsbeispiel 2.3:

Der Fluid-Loss wurde nach API-Norm 10A bei 125°F in folgender Schlämme bestimmt:
800 g Class G – Zement (Dyckerhoff Black Label)
352 g dest. H2O
14,1 g Meersalz

Fluid-Loss – Additiv mit Dosierung	Fluid-Loss [ml]
1% bwoc Polymer gemäß Herstellungsbeispiel 1 (Erfindung)	120
0,4% bwoc (AMPS/DMA-Copolymer + 0,6% bwoc Levasil® 50/50%) (Vergleich)	218

Auch hier sind wieder deutliche Unterschiede zwischen dem erfindungsgemäßen Nanokomposit und der Vergleichsmischung festzustellen. Zwar steigt auch der Fluid-Loss des Nanokomposits durch den Zusatz von Meersalz signifikant an; der Fluid-Loss der Vergleichsmischung ist aber etwa doppelt so hoch.

Pfropf-Copolymer, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung

Patentansprüche

1. Pfropf-Copolymer auf Basis einer Komponente a) bestehend aus Silica, welches mit einem ungesättigten Silan umgesetzt worden ist, und einer wasserlöslichen Sulfonsäure-haltigen Polymerkomponente b).

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Silica-Bestandteil in Komponente a) auf eine wässrige kolloiddisperse Lösung von amorphem Siliciumdioxid (SiO_2) und vorzugsweise auf ein Nanosilica zurückgeht.

3. Polymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Silan in Komponente a) um ein ethylenisch-ungesättigtes Alkoxysilan mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen und insbesondere um einen Vertreter der Reihe 3-Methacryloxypropyltrialkoxysilan, 3-Methacryloxypropyldialkoxyalkylsilan, Methacryloxymethyltrialkoxysilan, (Methacryloxymethyl)dialkoxyalkylsilan, Vinyldialkoxyalkylsilan oder Vinyltrialkoxysilan handelt.

4. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wasserlöslichen Komponente b) um ein Copolymer von Acrylamidomethyl-propansulfonsäure (AMPS) mit weiteren ethylenisch-ungesättigten Monomeren handelt, wobei die Monomere vorzugsweise ausgewählt werden aus der Reihe Vinylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylacrylsäure, 2-Propylacrylsäure, Vinylessigsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure sowie deren Amide, Styrole, Vinylphosphonsäure oder ethylenisch ungesättigte Silane sowie mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Glycerindimethacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat.

5. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) als Comonomer eine Acrylamid-Verbindung und insbesondere N,N-Dimethylacrylamid enthält.

6. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponenten a) und b) im Massenverhältnis 10 bis 1 : 1 bis 10 und vorzugsweise im Massenverhältnis 5 bis 1 : 1 bis 5 enthält.

7. Polymer nach einem der Ansrpüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponente a) in Anteilen von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 70 Gew.-% enthält.

8. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es die Komponente b) in Anteilen von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 60 Gew.-% enthält.

9. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Nanokomposit darstellt, bei dem die Komponente b) kovalent über das Silan an die Oberfläche des Silica gebunden ist.

10. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine durchschnittliche Partikelgröße zwischen 5 und 2000 nm und insbesondere zwischen 50 und 1000 nm aufweist.

11. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es als Feststoff und insbesondere als Pulver, als Gel, Kolloid oder Suspension und vorzugsweise mit einem Wasseranteil von 50 bis 70 Gew.-% vorliegt.

12. Verfahren zur Herstellung des Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass a) das Silica mit dem ungesättigten Silan umgesetzt wird, und dann b) die Monomere der Sulfonsäure-haltigen Komponente b) dem Silan aufgepfropft werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Verfahrensschritt a) Silica und Silan im Molverhältnis von 200 : 1 bis 20 eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte a) und/oder b) unabhängig voneinander bei Temperaturen von 30 bis 100°C durchgeführt werden, wobei die Verfahrensstufe a) vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 60 und 75°C und insbesondere 70°C durchgeführt wird und die Verfahrensstufe b) bei Temperaturen zwischen 40 und 60°C und insbesondere bei 50°C.

15. Verwendung des Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Additiv in bauchemischen Anwendungen und bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten und insbesondere als Wasserretentionsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/056240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/44 C08F292/00 C09K8/487 C09K8/00 C08J5/00

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)
C08F C08J C09K C08L C04B

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.
A	US 4 415 631 A (SCHUTIJSER JAN A J [NL]) 15 November 1983 (1983-11-15) column 4, lines 14-33; claim 1; example XV column 6, lines 8-17	1-15
A	EP 1 431 356 A (BASF AG [DE]) 23 June 2004 (2004-06-23) paragraphs [0054] - [0056]; claims 1-10	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 Januar 2009	27/01/2009

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/056240

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4415631 A	15-11-1983	AU 548877 B2	09-01-1986
		AU 7231681 A	07-01-1982
		CA 1170643 A1	10-07-1984
		DE 3172131 D1	10-10-1985
		DK 282681 A	28-12-1981
		EP 0043159 A1	06-01-1982
		ES 8303463 A1	01-05-1983
		FI 812002 A	28-12-1981
		GR 74357 A1	27-06-1984
		IE 51337 B1	10-12-1986
		JP 1406751 C	27-10-1987
		JP 57038937 A	03-03-1982
		JP 62016133 B	10-04-1987
		ZA 8104216 A	28-07-1982
EP 1431356 A	23-06-2004	DE 10260337 A1	08-07-2004
		JP 2004202490 A	22-07-2004
		US 2004156994 A1	12-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/056240

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/44 C08F292/00 C09K8/487 C09K8/00 C08J5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F C08J C09K C08L C04B

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.
A	US 4 415 631 A (SCHUTIJSER JAN A J [NL]) 15. November 1983 (1983-11-15) Spalte 4, Zeilen 14-33; Anspruch 1; Beispiel XV Spalte 6, Zeilen 8-17	1-15
A	EP 1 431 356 A (BASF AG [DE]) 23. Juni 2004 (2004-06-23) Absätze [0054] - [0056]; Ansprüche 1-10	1-15

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

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Januar 2009	27/01/2009

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/056240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4415631 A	15-11-1983	AU 548877 B2	09-01-1986
		AU 7231681 A	07-01-1982
		CA 1170643 A1	10-07-1984
		DE 3172131 D1	10-10-1985
		DK 282681 A	28-12-1981
		EP 0043159 A1	06-01-1982
		ES 8303463 A1	01-05-1983
		FI 812002 A	28-12-1981
		GR 74357 A1	27-06-1984
		IE 51337 B1	10-12-1986
		JP 1406751 C	27-10-1987
		JP 57038937 A	03-03-1982
		JP 62016133 B	10-04-1987
		ZA 8104216 A	28-07-1982
EP 1431356 A	23-06-2004	DE 10260337 A1	08-07-2004
		JP 2004202490 A	22-07-2004
		US 2004156994 A1	12-08-2004