

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6878463号
(P6878463)

(45) 発行日 令和3年5月26日 (2021.5.26)

(24) 登録日 令和3年5月6日 (2021.5.6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 220/54 (2006.01)
B 6 3 B 75/00 (2020.01)C O 8 F 220/54
B 6 3 B 75/00

請求項の数 15 (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2018-557909 (P2018-557909)
 (86) (22) 出願日 平成29年5月3日 (2017.5.3)
 (65) 公表番号 特表2019-515107 (P2019-515107A)
 (43) 公表日 令和1年6月6日 (2019.6.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/030795
 (87) 国際公開番号 W02017/192689
 (87) 国際公開日 平成29年11月9日 (2017.11.9)
 審査請求日 令和2年5月1日 (2020.5.1)
 (31) 優先権主張番号 62/332, 758
 (32) 優先日 平成28年5月6日 (2016.5.6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/500, 143
 (32) 優先日 平成29年5月2日 (2017.5.2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 316017181
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 Saudi Arabian Oil Company
 サウジアラビア国 31311 ダーラン
 ビーオー ボックス 5000
 (73) 特許権者 514250632
 キング ファハド ユニバーシティ オブ
 ペトロリアム アンド ミネラルズ
 サウジアラビア国, ダーラン 31261
 , ビー. オー. ボックス 691
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100123652
 弁理士 坂野 博行

最終頁に続く

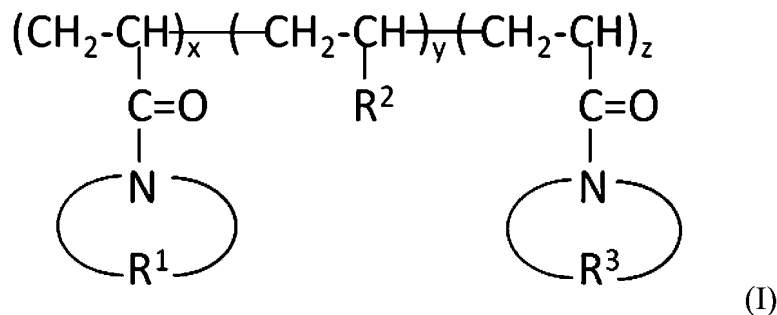
(54) 【発明の名称】 アクリロイル系コポリマー、ターポリマー、および水和物阻害剤としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) を有するターポリマーであって、

【化 1】



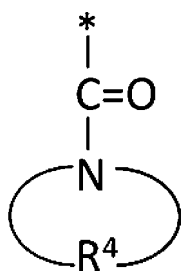
式中、

R¹ および R³ が、各々独立して、二価 C₄ ~ C₇ 脂肪族基、および二価 C₄ ~ C₇ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の C₁ ~ C₆ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、

R¹ および R³ の前記二価 C₄ ~ C₇ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R¹ または R³ 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

R^2 が、 Q^1 であり、
【化 2】



(Q¹)

10

式中、

R^4 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、

R^4 の前記二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される1個または2個のヘテロ原子を含み、

R^4 中のヘテロ原子の最大数が2であり、

x が、0.1 ~ 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、

y が、0.1 ~ 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、かつ

z が、0 超 ~ 0.8 から選択されるモル分率範囲であり、ここで、x、y、および z の合計が1に等しい、ターポリマー。

20

【請求項 2】

R^1 が、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、請求項 1 に記載のターポリマー。

【請求項 3】

R^4 が、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択され、

R^4 が、1つ以上の $C_1 \sim C_3$ 脂肪族基で置換されている、請求項 1 または 2 に記載のターポリマー。

【請求項 4】

R^4 が、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子で置換されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか1項に記載のターポリマー。

30

【請求項 5】

R^2 が、 Q^1 であり、

R^4 が、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか1項に記載のターポリマー。

【請求項 6】

R^3 が、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか1項に記載のターポリマー。

【請求項 7】

x が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

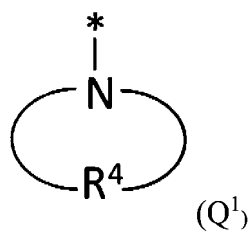
y が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

z が、0.25 ~ 0.5 のモル分率範囲である、請求項 1 ~ 6 のいずれか1項に記載のターポリマー。

40

【請求項 8】

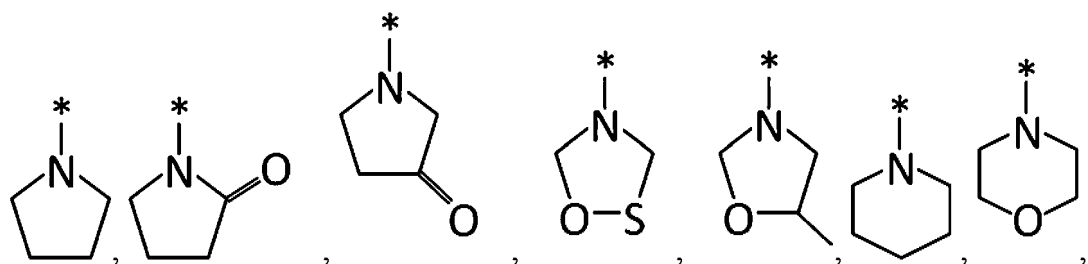
【化 3】



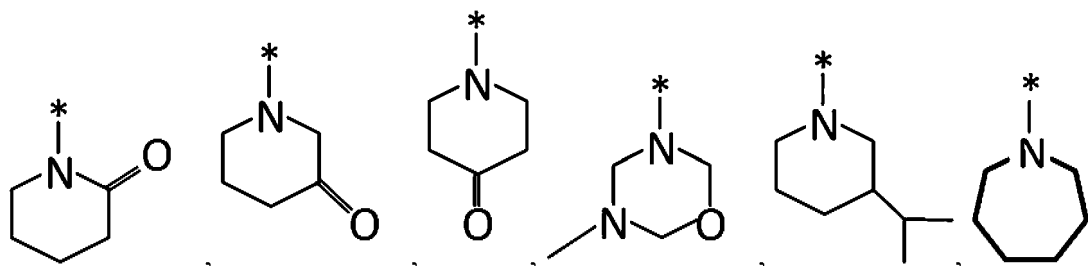
が、

【化 4】

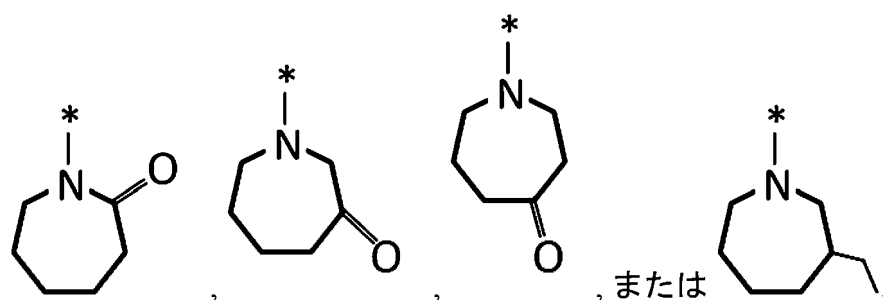
10



20



30



から選択される、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のターポリマー。

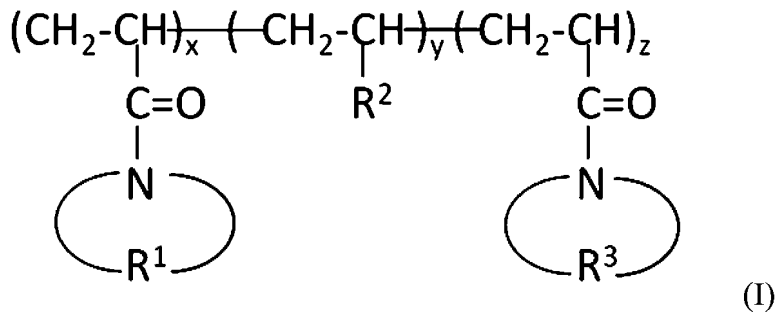
【請求項 9】

包接水和物を形成することができる流体中の包接水和物の形成を阻害するための方法であって、前記方法が、

前記包接水和物を形成するのに適した条件下で、前記流体を、一般式 (I) の少なくとも 1 つのターポリマーと接触させることを含み、

40

【化 5】



10

式中、

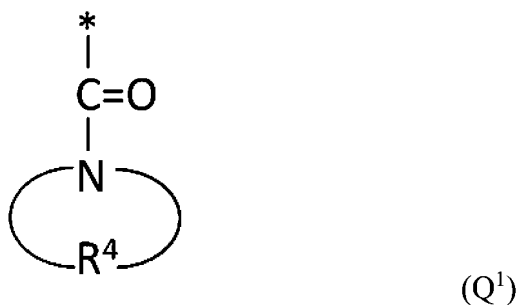
R^1 および R^3 が、各々独立して、二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 脂肪族基および二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、

R^1 および R^3 の前記二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R^1 または R^3 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

R^2 が、 Q^1 であり、

【化 6】



20

ここで、

R^4 が、二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 脂肪族基および二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、

R^4 の前記二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R^4 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

x が、0.1 ~ 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、

y が、0.1 ~ 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、かつ

z が、0 超 ~ 0.8 から選択されるモル分率範囲であり、 x 、 y 、および z の合計が 1 に等しい、方法。

【請求項 10】

40

前記流体が、水ホスト分子と、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、二酸化炭素、硫化水素、窒素、またはそれらの組み合わせから選択される天然ガスゲスト分子と、を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記接触が、0 ~ 4.0 の第 1 の過冷却温度および 4.0 ~ 10.0 の第 2 の過冷却温度で前記包接水和物の形成を阻害する、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記接触が、40 バール ~ 200 バールの圧力範囲で前記包接水和物の形成を阻害する、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

50

前記流体を、式(Ⅰ)の少なくとも1つのターポリマーと、腐食防止剤または溶媒のうちの少なくとも1つとを含む組成物と接触させる、請求項9～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記ターポリマーが、請求項2～8のいずれか1項に定義されている、請求項9～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

前記流体が、前記少なくとも1つのターポリマーとタイインプラットホームで接触される、請求項9～13のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、2016年5月6日に提出された米国仮出願第62/332,758号および2017年5月2日に提出された米国仮出願第62/500,143号に対する優先権を主張するものであり、これらは参照によりそれら全体が組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

本開示は、一般に、アクリロイル系コポリマーおよびターポリマーに関し、コポリマーおよびターポリマーを合成する方法に関し、並びに包接水和物の形成を阻害するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

包接水和物の形成に有利な条件は、しばしばパイプラインに見られる。沖合ガス探査および生産の拡大に伴い、包接水和物の形成は、ガス輸送およびガス処理の両方において深刻な操作上の問題となっている。パイプライン壁への包接水和物の凝集および付着は、ガス生産を減少させ、パイプラインの部分を閉塞し、さらにはパイプラインを遮断する可能性があり、それによりパイプライン閉鎖につながる。ガス生産を維持し、パイプライン閉鎖を回避するために、包接水和物阻害剤が、パイプライン流体に付加されている。

【0004】

市販の包接水和物阻害剤としては、包接水和物がパイプライン流体中で形成される条件を修正するように作用する、熱力学的水和物阻害剤(すなわち、THI)が挙げられる。例えば、包接水和物を形成する圧力、温度、または圧力と温度の組み合わせを修正するために、高濃度(例えば、0.8重量/重量まで、すなわち含水率のw/w)でパイプライン流体にTHIを付加することができる。エチレングリコール(すなわち、モノエチレングリコールまたはMEG)およびメタノールが、THIの例である。市販の包接水和物阻害剤の別の種類は、(1)包接水和物の核形成を動力学的に遅延させ、(2)包接水和物の成長を阻害するように作用する、低用量の水和物阻害剤(すなわち、LDHI)である。包接水和物の核形成を動力学的に遅延させることに関して、LDHIは、包接水和物の初期形成中に包接水和物核と相互作用することができる。包接水和物の成長を阻害することに関して、LDHIは、包接水和物の表面に結合することによって包接水和物の成長を阻害し得る。ポリ(N-ビニルカプロラクタム)およびポリ(N-メチル-N-ビニルアセトアミド)は、LDHIの例である。第3の種類の市販の包接水和物阻害剤は、包接水和物の凝集を阻害するように作用する、抗凝集剤(すなわち、AA)である。包接水和物の凝集を阻害することに関して、AAは、包接水和物に吸着することにより包接水和物の凝集を阻害して、包接水和物の大量蓄積を防止することができる。1つ以上の実施形態では、AAは、包接水和物が懸濁液の形態で維持されるように、包接水和物の凝集を阻害し得る。AAの例は、第4級アンモニウムカチオンに基づく抗凝集剤である。

【0005】

近年、THIは、パイプライン流体からの分離が困難であると見なされ、環境に有害であり、かつ有効であるために高い濃度を必要とするため、THIは市販のLDHIで置き

10

20

30

40

50

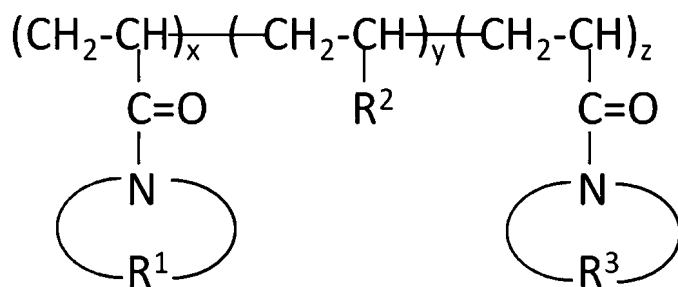
換えられている。しかしながら、市販のLDHIはまた、いくつかが非効率的であるか、または他の添加剤、例えば腐食防止剤と不適合であるという点で不完全である。さらに、過酷な条件、例えば極度の過冷却温度および圧力下で、構造(型)I(すなわち、SI)結晶構造を有する包接水和物を阻害することができる市販のLDHIは限られている。さらに、SI結晶構造を有する包接水和物を阻害することができる市販のLDHIは、狭い過冷却温度範囲に限定される。また、AAは、包接水和物の形成を阻害し損なうという点で不完全である。

【発明の概要】

【0006】

背景を考慮して、包接水和物阻害剤および包接水和物形成を阻害する方法に対する継続的な必要性が存在する。本開示の実施形態は、一般式(I)を有するコポリマーおよびターポリマーを対象とし、

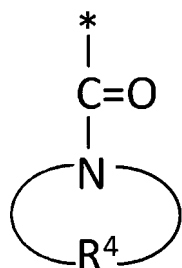
【化1】



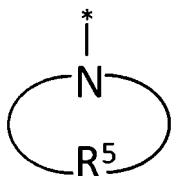
(I)

式中、 R^1 および R^3 は、各々独立して、二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 脂肪族基および二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 脂肪族基、独立してO、N、およびSから選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^1 および R^3 の二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立してO、N、およびSから選択される1個または2個のヘテロ原子を含み、 R^1 または R^3 中のヘテロ原子の最大数は2であり、 R^2 は、 Q^1 および Q^2 から選択され、

【化2】



(Q^1)



(Q^2)

式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 脂肪族基および二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 脂肪族基、独立してO、N、およびSから選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^4 および R^5 の二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立してO、NおよびSから選択される1個または2個のヘテロ原子を含み、 R^4 または R^5 中のヘテロ原子の最大数は2であり、 x は0.1～0.9から選択されるモル分率範囲であり、 y は0.1～0.9から選

10

20

30

40

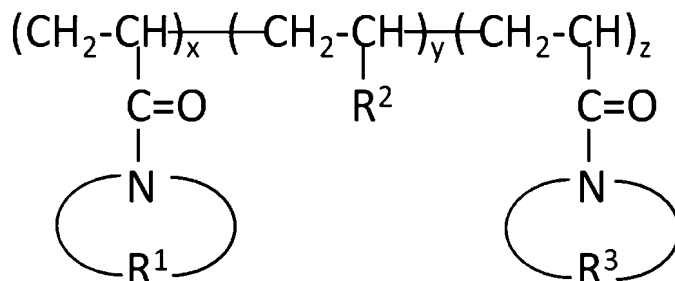
50

択されるモル分率範囲であり、 z は $0 \sim 0.8$ から選択されるモル分率範囲であり、 x 、 y 、および z の合計は 1 に等しい。

【0007】

本開示の実施形態はまた、包接水和物を形成することができる流体中の包接水和物の形成を阻害するための方法であって、該方法は、その流体を、一般式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーまたはターポリマーと、包接水和物を形成するのに適した条件下で接触させることを含み、

【化 3】



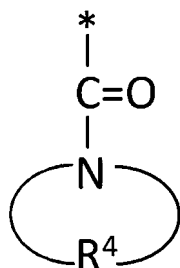
10

(I)

式中、 R^1 および R^3 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^1 および R^3 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、 R^1 または R^3 中のヘテロ原子の最大数は 2 であり、 R^2 は、 Q^1 および Q^2 から選択され、

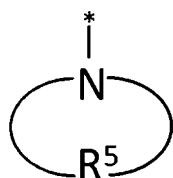
20

【化 4】



30

(Q^1)



(Q^2)

式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^4 および R^5 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、 R^4 または R^5 中のヘテロ原子の最大数は 2 であり、 x は $0.1 \sim 0.9$ から選択されるモル分率範囲であり、 y は $0.1 \sim 0.9$ から選択されるモル分率範囲であり、 z は $0 \sim 0.8$ から選択されるモル分率範囲であり、 x 、 y 、および z の合計は 1 に等しい。

40

【0008】

記載された実施形態のさらなる特徴および利点は、以下の詳細な説明に記載され、一部はその説明から当業者に容易に明らかになるか、または以下の詳細な説明、特許請求の範

50

図、ならびに添付の図面を含む、本開示に記載される実施形態を実施することによって認識されるであろう。

【0009】

前述の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方は、様々な実施形態を説明し、特許請求される主題の性質および特徴を理解するための概要または枠組みを提供することが意図されることを理解されたい。添付の図面は、様々な実施形態のさらなる理解を提供するために含まれ、本開示に組み込まれ、その一部を構成する。図面は、本開示に記載される様々な実施形態を示し、詳細な説明とともに、特許請求される主題の原理および動作を説明する役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

10

【0010】

【図1】坑口およびパイプラインを介して陸上プラントと流体連通する沖合タインプラットホームを示す概略図であり、該タインプラットホームは、包接水和物阻害剤を保持するための容器を含む。

【図2】表1に開示される構造(ABT-10)を有するアクリロイル系ターポリマーのプロトン核磁気共鳴(すなわち、 ^1H -NMR)スペクトル(400メガヘルツ、すなわちMHz、 D_2O)であり、ここで化学シフト δ [百万分率、すなわちppm]=3.7(br, 12H, $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$)、2.7(br, 4H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$)、または1.7(br, CH_2 -ブロック主鎖、および CH_2 -ピロリジンおよびピペリジン環中)であり、ここで破線(A、B、C、およびD)は、積分を介してスペクトルピークに関連するプロトンの数を推定するために描かれている。

20

【図3】表1に開示される構造(ABT-10)を有するアクリロイル系ターポリマーの炭素-13核磁気共鳴(すなわち、 ^{13}C -NMR)スペクトル(100MHz、 D_2O)であり、ここで化学シフト δ (すなわち、ppm)=174.5(C=O)、66.4($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$)、46.8($\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$)、43.8、38.8、34.2、27.2、23.8である。

【図4】ロッキングセルRC-5のブラインの圧力(パール)に対する時間(分)のグラフ、および温度(摂氏度、すなわち)に対する時間(分)のグラフであり、ここでロッキングセルRC-5の温度()は、表4に記載される開始温度()、平均ランプ(/分)、および持続時間(時間)に従って3段階で変化するようにプログラムされている

30

【図5】表1に開示される構造(ABB-1)(すなわち、KHI-5)、(ABB-2)(すなわち、KHI-7)、(ABB-3)(すなわち、KHI-8)、および(ABB-4)(すなわち、KHI-9)を有するアクリロイル系ビポリマーの、および構造(ABT-10)(すなわち、KHI-6)を有するアクリロイル系ターポリマーの、圧力(パール)に対する時間(分、すなわちMin)のグラフ、ならびにロッキングセルRC-5の温度()(すなわち、温度)に対する時間(Min)のグラフであり、ここでロッキングセルRC-5の温度()は、表4に記載される開始温度()、平均ランプ(/分)、および持続時間(時間)に従って3段階で変化するようにプログラムされている。

40

【図6】表1に開示される構造(ABB-5)(すなわち、KHI-10)、(ABB-6)(すなわち、KHI-12)、(ABB-7)(KHI-13)、および(ABB-8)(すなわち、KHI-11)を有するアクリロイル系ビポリマーの、およびポリビニルカプロラクタム(すなわち、KHI-14)の、圧力(パール)に対する時間(Min)のグラフ、ならびにロッキングセルRC-5の温度()(すなわち、温度)に対する時間(Min)のグラフであり、ここでロッキングセルRC-5の温度()は、表4に記載される開始温度()、平均ランプ(/分)、および持続時間(時間)に従って3段階で変化するようにプログラムされている。

【図7】表1に開示される構造(ABB-9)(すなわち、KHI-16)を有するアクリロイル系ビポリマーの、および構造(ABB-15)(すなわち、KHI-15)を有

50

するアクリロイル系ターポリマーの、圧力（パール）に対する時間（Min）のグラフ、ならびにロッキングセルRC-5の温度（ ）（すなわち、温度）に対する時間（Min）のグラフであり、ここでロッキングセルRC-5の温度（ ）は、表4に記載される開始温度（ ）、平均ランプ（ /分）、および持続時間（時間）に従って3段階で変化するようにプログラムされている。

【図8】構造（ABH-11）（すなわち、KHI-1）、（ABH-12）（すなわち、KHI-2）、（ABH-13）（すなわち、KHI-3）、および（ABH-14）（すなわち、KHI-4）を有するアクリロイル系ホモポリマーの圧力（パール）に対する持続期間（Min）のグラフ、およびロッキングセルRC-5の温度（ ）（すなわち、RC Temp）に対する持続期間（Min）のグラフであり、ここでロッキングセルRC-5の温度（ ）は、表4に記載される開始温度（ ）、平均ランプ（ /分）、および持続時間（時間）に従って3段階で変化するようにプログラムされている。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の用語は、当業者によって十分に理解され则认为られるが、本開示の主題の説明を容易にするために、定義が記載される。

【0012】

「コポリマー」という用語は、2つ以上の異なるモノマー繰り返し単位を有するポリマーを指す。例えば、コポリマーは、2つの異なるモノマー繰り返し単位（すなわち、ビポリマー）を含み得る。あるいは、コポリマーは、3つの異なるモノマー繰り返し単位（すなわち、ターポリマー）を含み得る。1つ以上の実施形態では、コポリマーは、ランダムである。当業者に理解されるように、モノマー繰り返し単位の分布が統計的法則に従うとき、コポリマーはランダムである。例えば、ポリマー鎖中の特定の点で所与のモノマー繰り返し単位を見出す確率が、鎖中のモノマー繰り返し単位のモル分率に等しい場合、コポリマーはランダムである。ランダムコポリマーは、統計的コポリマーとも称される。

【0013】

「一価」という用語は、原子価「-」がラジカル的一端で満たされていない、1の満たされていない原子価を有するラジカルを指す。例えば、炭化水素基が脂肪族ラジカルまたはヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在する実施形態では、1個の水素原子が、脂肪族ラジカルまたはヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在する炭化水素基から除かれた場合、脂肪族ラジカルまたはヘテロ脂肪族ラジカルは一価である。別の例として、ヘテロ原子がヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在する実施形態では、ヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在するヘテロ原子が、満たされていない原子価「-」を有する場合、ヘテロ脂肪族ラジカルは一価である。

【0014】

「二価」という用語は、原子価「-」がラジカル2つの末端で満たされていない、2の満たされていない原子価を有するラジカルを指す。例えば、炭化水素基が脂肪族ラジカルまたはヘテロ脂肪族ラジカル2つの末端に存在する実施形態では、脂肪族ラジカルまたはヘテロ脂肪族ラジカル2つの末端に存在する炭化水素基の各々から1個の水素原子が除かれた場合、脂肪族ラジカルまたはヘテロ脂肪族ラジカルは二価である。別の例として、ヘテロ脂肪族ラジカル2つの末端にヘテロ原子が存在する実施形態では、ヘテロ脂肪族ラジカル2つの末端に存在するヘテロ原子の各々が、満たされていない原子価「-」を有する場合、ヘテロ脂肪族ラジカルは二価である。同様に、別の例として、炭化水素基がヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在し、ヘテロ原子がヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在する実施形態では、ヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在する炭化水素基から1個の水素原子が除かれた場合、およびヘテロ脂肪族ラジカル的一端に存在するヘテロ原子が満たされていない原子価「-」を有する場合、ヘテロ脂肪族ラジカルは二価である。

【0015】

「脂肪族」という用語は、飽和直鎖（すなわち、直鎖または非分枝）および分枝炭化水素ラジカルを指す。実施形態では、脂肪族炭化水素ラジカルは、一価または二価である。

当業者に理解されるように、脂肪族は、アルキル部分を含むが、これに限定されないことを意図する。したがって、「アルキル」という用語は、直鎖および分枝アルキル基を含む。ある特定の実施形態では、「低級アルキル」という用語は、1～6個の炭素原子を有するアルキル基（分枝または非分枝）を示すために使用され得る。

【0016】

実施形態では、記載されるアルキル基は、1～7個の脂肪族炭素原子を含む。他の実施形態では、記載されるアルキル基は、1～5個の脂肪族炭素原子を含む。さらに他の実施形態では、記載されるアルキル基は、1～3個の脂肪族炭素原子を含む。したがって、例示的な脂肪族基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*sec*-ペンチル、イソペンチル、*tert*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*sec*-ヘキシル、部分等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0017】

「ヘテロ脂肪族」という用語は、主鎖中の1個以上の炭素原子が、ヘテロ原子で置換された脂肪族ラジカルを指す。例として、1個の炭素原子が1個のヘテロ原子で置換された4つの主鎖原子を有する脂肪族ラジカルは、 C_4 ヘテロ脂肪族と称される。別の例として、2個の炭素原子が2個のヘテロ原子で置換された7個の主鎖原子を有する脂肪族ラジカルは、 C_7 ヘテロ脂肪族と称される。実施形態では、ヘテロ脂肪族ラジカルは、一価または二価である。したがって、ヘテロ脂肪族は、例えば炭素原子の代わりに、1個以上の酸素、硫黄、または窒素原子を含む脂肪族鎖を含むことが意図される。ヘテロ脂肪族部分は、直鎖であっても分枝であってもよい。

【0018】

「ヘテロシクロアルキル」、「複素環」、または「複素環式」という用語は、ヘテロ脂肪族および環式部分の特性を併せ持つラジカルを指し、限定されないが、5～8個の原子を有する飽和単環式または多環式環系を含み、少なくとも1つの環原子は、Nヘテロ原子であり、0個、1個、または2個の環原子は、独立してS、O、およびNから選択される追加のヘテロ原子である（ここで、窒素および硫黄ヘテロ原子は、任意に酸化されてもよい）。ある特定の実施形態では、ヘテロシクロアルキル、複素環、または複素環式という用語は、非芳香族5員環、6員環、もしくは7員環、または少なくとも1個の環原子がNヘテロ原子であり、限定されないが、二環式基または三環式基を含む0個、1個、または2個の環原子は、独立してS、O、およびNから選択される追加のヘテロ原子である、多環式部分を指す（ここで、窒素および硫黄ヘテロ原子は、任意に酸化されてもよく、窒素原子は4級化されてもよい）。代表的な複素環としては、ピロリジニル、ピラゾリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、オキサゾリジニル、イソキサゾリジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、イソチアゾリジニル、ジチアゾリル、ジチアゾリジニルおよびアゼパニルなどの複素環が挙げられるが、これらに限定されない。実施形態では、ヘテロシクロアルキル、複素環、または複素環式は、5～8個の環原子を有する飽和単環式または多環式部分であり、そのうちの1個の環原子はNであり、0個、1個、または2個の環原子は、独立してS、O、およびNから選択される追加のヘテロ原子であり、残りの環原子は炭素であり、これらのラジカルは、例えばピロリジニル、ピラゾリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、およびアゼパニルなどのN環原子を介して分子の残部に接合されている。

【0019】

「包接水和物」という用語は、ホスト水分子が、ガスゲスト分子に包接する、結晶性水系固体を指す。1つ以上の実施形態において、結晶性水系固体では、ホスト水分子が、ガスゲスト分子の周りに水素結合され、それによりガスゲスト分子が、水素結合ホスト水分子のケージの内部に閉じ込められる。包接水和物は、構造（型）I（すなわち、 SI ）、構造（型）II（すなわち、 SII ）、または構造（型）H（すなわち、 SH ）結晶性構造を含み得る。

【0020】

「阻害する」、「阻害」、および「阻害すること」という用語は、包接水和物の形成、成長、付着、凝集、またはそれらの組み合わせの、任意の方法での制御、遅延、軽減、緩和、防止、またはそれらの組み合わせにおける任意の改善を指す。例えば、包接水和物の阻害としては、包接水和物が形成される条件を熱力学的に修正すること、包接水和物の核形成を速度論的に遅延させること、包接水和物を溶解すること、包接水和物を分解すること、またはそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、包接水和物の阻害は、包接水和物の形成が完全に防止されている包接水和物形成の完全な停止を含み得る。

【0021】

「形成」、「形成すること」、および「形成する」という用語は、ホスト水分子が、結晶構造中のガスゲスト分子に包接するか、包接水和物が成長するか、包接水和物が付着するか、包接水和物が凝集するか、またはそれらの組み合わせである、任意のプロセスを指す。「包接する」という用語は、ガスゲスト分子の周りのホスト水分子の水素結合を指す。

10

【0022】

「過冷却温度」および「 T_{sc} 」という用語は、フィールドガスの動作温度と140バールのフィールドガスの包接水和物の三相平衡温度との間の差異を指す。したがって、「第1の過冷却温度」という用語は、第1の動作段階におけるフィールドガスの動作温度と三相平衡温度との間の差異を指す。実施形態では、第1の過冷却温度は、約0 ~ 約4.0、または約0 ~ 約1.0、または約1.0 ~ 約2.0、または約2.0 ~ 約3.5、または約4.0である。同様に、「第2の過冷却温度」という用語は、第2の動作段階におけるフィールドガスの動作温度と三相平衡温度との間の差異を指す。実施形態では、第2の過冷却温度は、約4.0 ~ 約5.6、または約4.0 ~ 約4.6、または約4.6 ~ 約5.0、または約5.0 ~ 約5.6、または約5.6 ~ 約6.0である。追加として、「第3の過冷却温度」という用語は、第3の動作段階におけるフィールドガスの動作温度と三相平衡温度との間の差異を指す。実施形態では、第3の過冷却温度は、約5.6 ~ 約10.5、または約5.6 ~ 約7.0、または約7.0 ~ 約8.6、または約8.6 ~ 約10.0、または約10.5である。

20

【0023】

本開示の実施形態は、一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマー（すなわち、ABC）、一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマーを合成するための方法、および一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマーを使用して包接水和物の形成を阻害するための方法を対象とする。一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマーの実施形態を、ここで詳細に説明する。その後、一般式(I)のコポリマーを合成するための方法の実施形態を説明する。次いで、一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマーを使用して包接水和物の形成を阻害するための方法について、図1を参照して説明する。

30

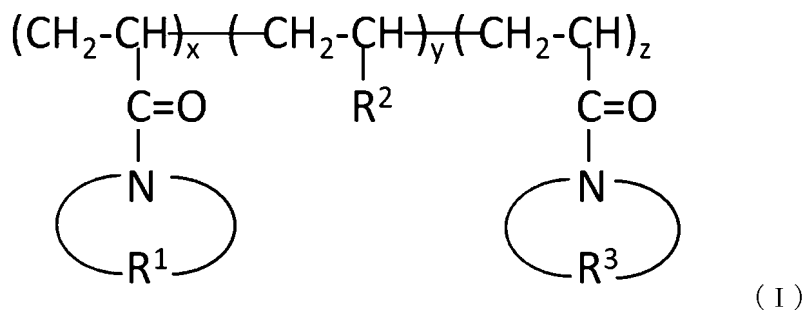
【0024】

I. 一般式(I)のアクリロイル系コポリマー

1つ以上の実施形態では、本開示は、一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマーを説明する。

40

【化 5】



10

【0025】

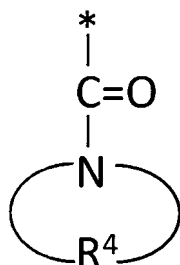
一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^1 および R^3 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^1 および R^3 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、 R^1 または R^3 中のヘテロ原子の最大数は 2 である。

【0026】

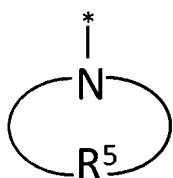
追加として、一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^2 は、 Q^1 および Q^2 から選択され、

20

【化 6】

(Q¹)、および

30

(Q²)

式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^4 および R^5 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、 R^4 または R^5 中のヘテロ原子の最大数は 2 である。また、一般式 (I) のコポリマーにおいて、 x は、約 0.1 ~ 約 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、 y は、約 0.1 ~ 約 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、 z は、0 ~ 約 0.8 から選択されるモル分率範囲であり、 x 、 y 、および z の合計は 1 に等しい。

40

【0027】

一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、 R^1

50

の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、 R^1 中のヘテロ原子の最大数は 2 である。実施形態では、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖ヘテロ脂肪族基、および二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝ヘテロ脂肪族基から選択される。実施形態では、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。他の実施形態では、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。さらに他の実施形態では、 R^1 は、1 個のヘテロ原子を含む二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、ここで、ヘテロ原子は O である。例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、および $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ から選択される。

10

【0028】

1 つ以上の実施形態では、 R^1 は、1 つ以上の置換基で任意に置換される。 R^1 が、1 つ以上の置換基で置換される実施形態では、 R^1 は、1 ~ 3 つの置換基を含んでいてもよい。 R^1 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1 つ以上の置換基で置換される実施形態では、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に追加の満たされていない原子価「-」を含む。例えば、 R^1 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、置換される実施形態では、追加の水素原子は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に存在する炭化水素基から除去されていてもよい。

20

【0029】

実施形態では、 R^1 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^1 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、独立して O、N および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^1 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、1 つ以上の低級アルキルで置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_3$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_3$ 分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、独立して、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル部分、またはそれらの組み合わせから選択される 1 つ以上の置換基で置換される。

30

【0030】

他の実施形態では、 R^1 は、独立して O、N および S から選択される 1 個以上のヘテロ原子で置換される。 R^1 が、独立して O、N、および S から選択される 1 個以上のヘテロ原子で置換される実施形態では、ヘテロ原子は、 R^1 との単結合または二重結合を形成してもよい。例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、O、N、および S から選択される 1 個のヘテロ原子で置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、1 個のヘテロ原子で置換され、ここで 1 個のヘテロ原子は O である。

40

【0031】

R^1 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択される実施形態では、 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、2 つの末端において満たされていない原子価「-」を含む。このようにして、 R^1 は、その 2 つの満たされていない末端価を介して、コポリマー分子の残部における -N- と結合すると、ヘテロシクロアルキルまたは複素環を形成する。実施形態では、 R^1 がコポリマーの残部における -N- と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、非芳香族である。例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピラゾリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、およびアゼパニルから選択される。さらなる例示的な非限定的

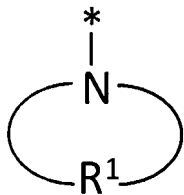
50

実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、およびアゼパニルから選択される。

【 0 0 3 2 】

実施形態では、 R^1 がコポリマー分子の残部における - N - と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、以下の構造を有し、

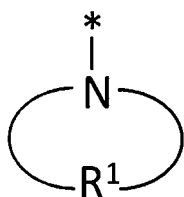
【化 7】



10

ここで、ヘテロシクロアルキルまたは複素環は、* を介してコポリマー分子の残部に結合される。実施形態では、

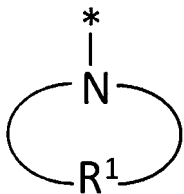
【化 8】



20

が置換される。例示的な非限定的実施形態では、

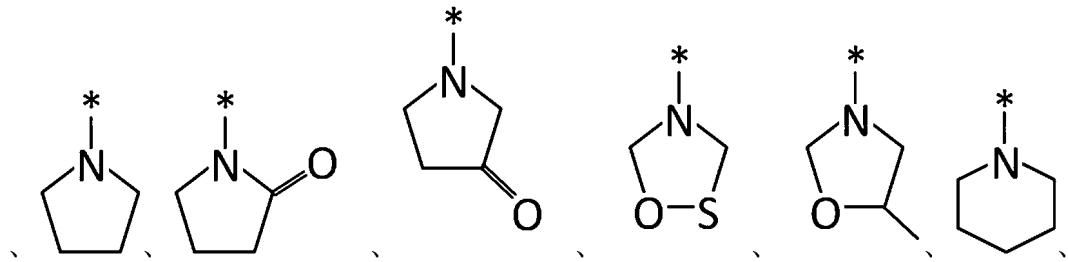
【化 9】



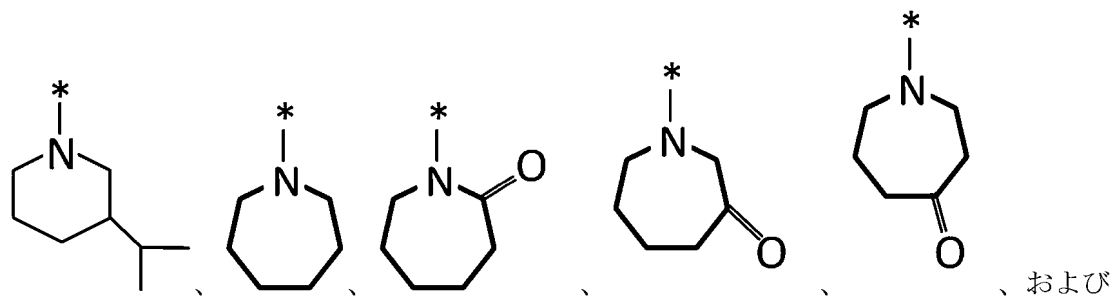
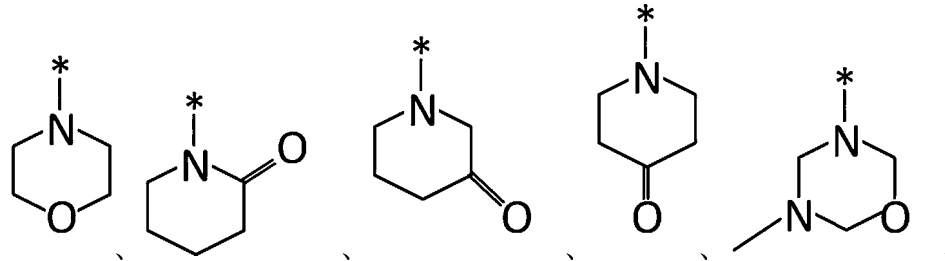
は、

30

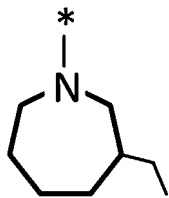
【化 1 0】



10



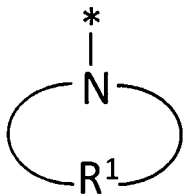
20



30

から選択される。他の例示的な非限定的実施形態では、

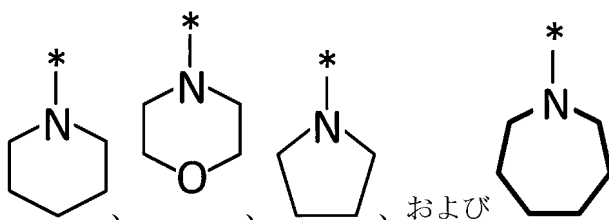
【化 1 1】



40

は、

【化 1 2】



から選択される。

50

【 0 0 3 3 】

一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^3 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1 個以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、 R^3 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、 R^3 中のヘテロ原子の最大数は 2 である。実施形態では、 R^3 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖ヘテロ脂肪族基、および二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝ヘテロ脂肪族基から選択される。実施形態では、 R^3 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。他の実施形態では、 R^3 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択される。例示的な非限定的実施形態では、 R^3 は、 $-(CH_2)_4-$ である。

10

【 0 0 3 4 】

1 つ以上の実施形態では、 R^3 は、1 つ以上の置換基で任意に置換される。 R^3 が、1 つ以上の置換基で置換される実施形態では、 R^3 は、1 ~ 3 つの置換基を含んでもよい。 R^3 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1 つ以上の置換基で置換される実施形態では、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に、追加の満たされていない原子価「-」を含む。例えば、 R^3 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、置換される実施形態では、追加の水素原子は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に存在する炭化水素基から除去されていてもよい。

20

【 0 0 3 5 】

実施形態では、 R^3 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^3 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^3 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。例示的な非限定的実施形態では、 R^3 は、1 つ以上の低級アルキルで置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^3 は、1 つ以上の $C_1 \sim C_3$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_3$ 分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、 R^3 は、独立して、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル部分、またはそれらの組み合わせから選択される 1 つ以上の置換基で置換される。

30

【 0 0 3 6 】

他の実施形態では、 R^3 は、独立して O、N、および S から選択される 1 つ以上のヘテロ原子で置換される。 R^3 が、独立して O、N、および S から選択される 1 個以上のヘテロ原子で置換される実施形態では、ヘテロ原子は、 R^3 との単結合または二重結合を形成してもよい。例示的な非限定的実施形態では、 R^3 は、O、N、および S から選択される 1 個のヘテロ原子で置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^3 は、1 個のヘテロ原子で置換され、ここで、1 個のヘテロ原子は O である。

40

【 0 0 3 7 】

R^3 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択される実施形態では、 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、2 つの末端において満たされていない原子価「-」を含む。このようにして、 R^3 は、その 2 つの満たされていない末端価を介して、コポリマー分子の残部における - N - と結合すると、ヘテロシクロアルキルまたは複素環を形成する。実施形態では、 R^3 がコポリマーの残部における - N - と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、非芳香族である。例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピラゾリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホ

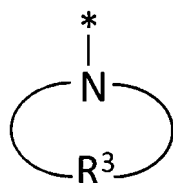
50

リニル、チアゾリジニル、およびアゼパニルから選択される。さらなる例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、およびアゼパニルから選択される。

【 0 0 3 8 】

実施形態では、 R^3 がコポリマー分子の残部における - N - と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、以下の構造を有し、

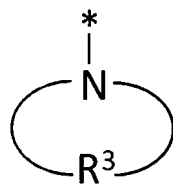
【 化 1 3 】



10

ここでヘテロシクロアルキルまたは複素環は、*を介してコポリマー分子の残部に結合される。実施形態では、

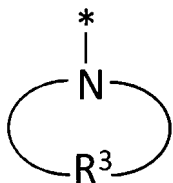
【 化 1 4 】



20

が置換される。例示的な非限定的実施形態では、

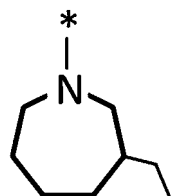
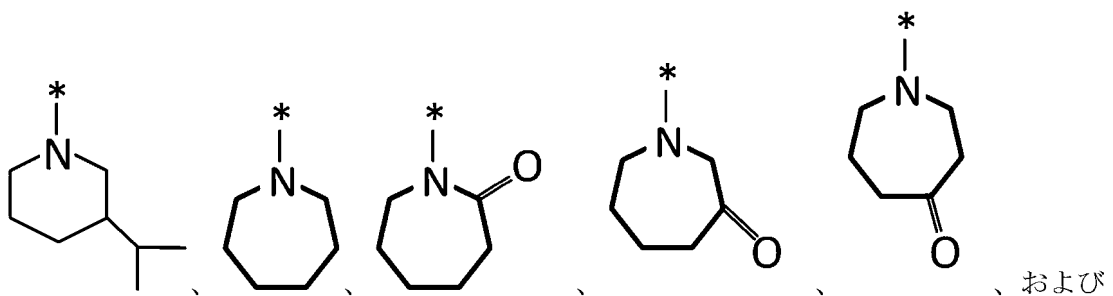
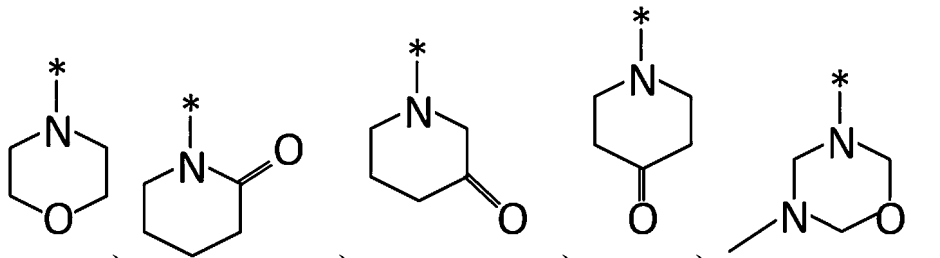
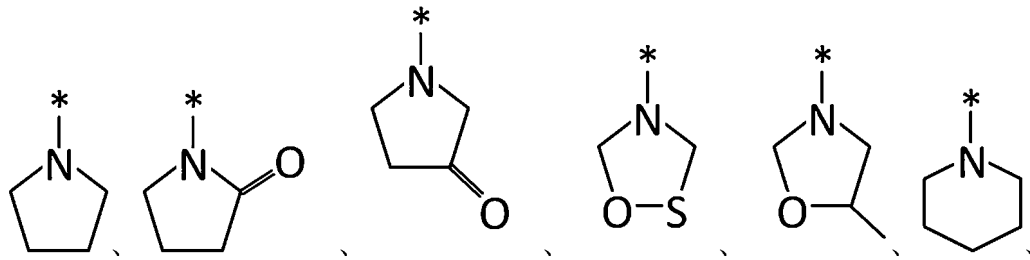
【 化 1 5 】



30

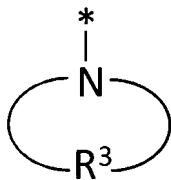
は、

【化 1 6】



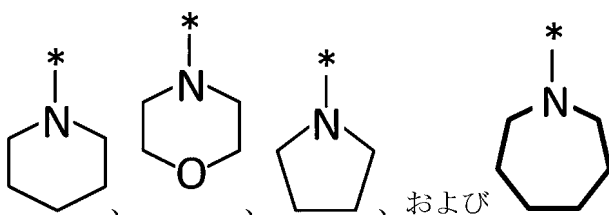
から選択される。他の例示的な非限定的実施形態では、

【化 1 7】



は、

【化 1 8】

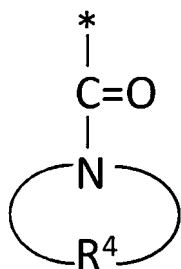


から選択される。

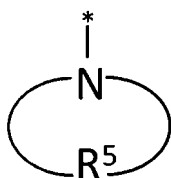
【 0 0 3 9 】

一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^2 は、 Q^1 および Q^2 から選択される。

【 化 1 9 】



(Q^1)、および



(Q^2)

10

【 0 0 4 0 】

Q^1 および Q^2 において、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^4 および R^5 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される1個または2個のヘテロ原子を含み、 R^4 または R^5 中のヘテロ原子の最大数は2である。

20

【 0 0 4 1 】

R^2 が Q^1 である実施形態では、 R^4 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖ヘテロ脂肪族基、および二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝ヘテロ脂肪族基から選択される。実施形態では、 R^4 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。他の実施形態では、 R^4 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択される。例示的な非限定的実施形態では、 R^4 は、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、および $-(CH_2)_6-$ から選択される。

30

【 0 0 4 2 】

R^2 が Q^1 である1つ以上の実施形態では、 R^4 は、1つ以上の置換基で任意に置換される。 R^4 が1つ以上の置換基で置換される実施形態では、 R^4 は、1～3つの置換基を含んでいてもよい。 R^4 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の置換基で置換される実施形態では、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基、および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に、追加の満たされていない原子価「-」を含む。例えば、 R^4 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、置換される実施形態では、追加の水素原子は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に存在する炭化水素基から除去されていてもよい。

40

【 0 0 4 3 】

R^2 が Q^1 である実施形態では、 R^4 は、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^4 は、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^4 は、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim$

50

C₆分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。例示的な非限定的実施形態では、R⁴は、1つ以上の低級アルキルで置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、R⁴は、1つ以上のC₁～C₃直鎖脂肪族基、C₁～C₃分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、R⁴は、独立して、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、アリル部分、またはそれらの組み合わせから選択される1つ以上の置換基で置換される。

【0044】

R²がQ¹である他の実施形態では、R⁴は、独立してO、N、およびSから選択される1個以上のヘテロ原子で置換される。R⁴が、独立してO、N、およびSから選択される1個以上のヘテロ原子で置換される実施形態では、ヘテロ原子は、R⁴との単結合または二重結合を形成してもよい。例示的な非限定的実施形態では、R⁴は、O、N、およびSから選択される1個のヘテロ原子で置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、R⁴は、1個のヘテロ原子で置換され、ここで、1個のヘテロ原子はOである。

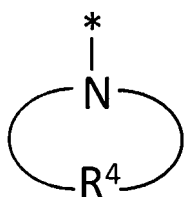
【0045】

R⁴が、二価C₄～C₇脂肪族基および二価C₄～C₇ヘテロ脂肪族基から選択される実施形態では、C₄～C₇脂肪族基およびC₄～C₇ヘテロ脂肪族基は、2つの末端において満たされていない原子価「-」を含む。このようにして、R⁴は、その2つの満たされていない末端価を介して、コポリマー分子の残部における-N-と結合すると、ヘテロシクロアルキルまたは複素環を形成する。実施形態では、R⁴がコポリマーの残部における-N-と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、非芳香族である。例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピラゾリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、およびアゼパニルから選択される。さらなる例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、およびアゼパニルから選択される。

【0046】

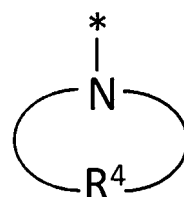
実施形態では、R⁴がコポリマー分子の残部における-N-と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、以下の構造を有し、

【化20】



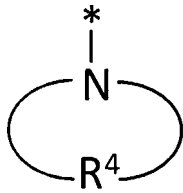
ここで、ヘテロシクロアルキルまたは複素環は、*を介してコポリマー分子の残部に結合される。実施形態では、

【化21】



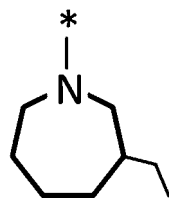
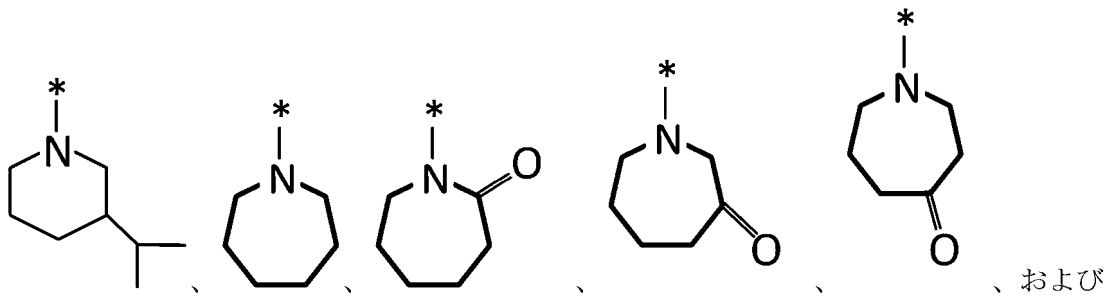
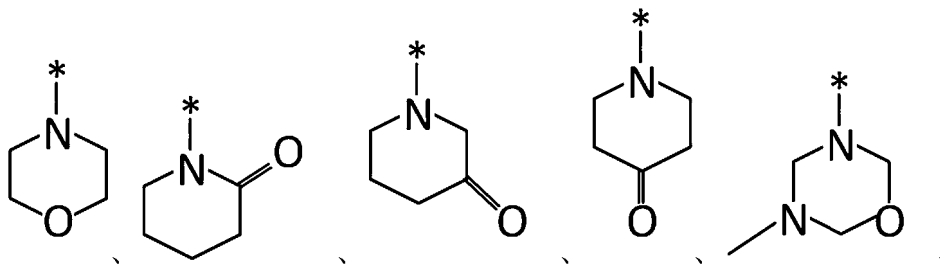
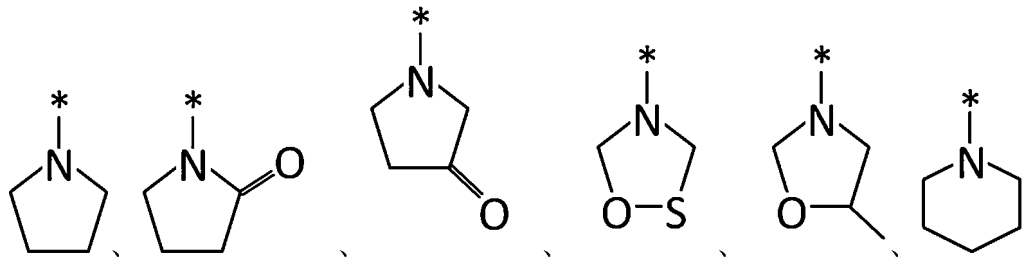
が置換される。例示的な非限定的実施形態では、

【化 2 2】



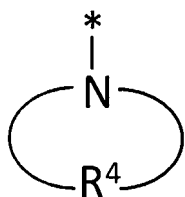
は、

【化 2 3】



から選択される。他の例示的な非限定的実施形態では、

【化 2 4】



は、

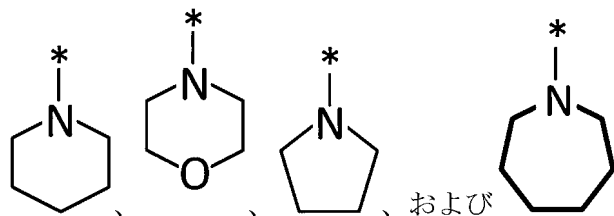
10

20

30

40

【化 25】



から選択される。

【0047】

R^2 が Q^2 である実施形態では、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝脂肪族基、二価 $C_4 \sim C_7$ 直鎖ヘテロ脂肪族基、および二価 $C_4 \sim C_7$ 分枝ヘテロ脂肪族基から選択される。実施形態では、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。他の実施形態では、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択される。例示的な非限定的実施形態では、 R^5 は、Oヘテロ原子で置換された $-(CH_2)_6-$ から選択される。

【0048】

R^2 が Q^2 である1つ以上の実施形態では、 R^5 は、1つ以上の置換基で任意に置換される。 R^5 が、1つ以上の置換基で置換される実施形態では、 R^5 は、1～3つの置換基を含んでもよい。 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の置換基で置換される実施形態では、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内の追加の満たされていない原子価「-」を含む。例えば、 R^5 が、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、置換される実施形態では、追加の水素原子は、置換基との結合に対応するために、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基内に存在する炭化水素基から除去されていてもよい。

【0049】

R^2 が Q^2 である実施形態では、 R^5 は、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立してO、N、およびSから選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^5 は、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、独立してO、N、およびSから選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換される。実施形態では、 R^5 は、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_6$ 分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。例示的な非限定的実施形態では、 R^5 は、1つ以上の低級アルキルで置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^5 は、1つ以上の $C_1 \sim C_3$ 直鎖脂肪族基、 $C_1 \sim C_3$ 分枝脂肪族基、またはそれらの組み合わせで置換される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、 R^5 は、独立して、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、アリル部分、またはそれらの組み合わせから選択される1つ以上の置換基で置換される。

【0050】

R^2 が Q^2 である他の実施形態では、 R^5 は、独立してO、N、およびSから選択される1個以上のヘテロ原子で置換される。 R^5 が、独立してO、N、およびSから選択される1個以上のヘテロ原子で置換される実施形態では、ヘテロ原子は、 R^5 との単結合または二重結合を形成してもよい。例示的な非限定的実施形態では、 R^5 は、O、N、およびSから選択される1個のヘテロ原子で置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^5 は、1個のヘテロ原子で置換され、ここで、1個のヘテロ原子はOである。

【0051】

R^5 は、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択される実施形態では、 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、2つの末端において満たされていない原子価「-」を含む。このようにして、 R^5 は、その2つの満たさ

10

20

30

40

50

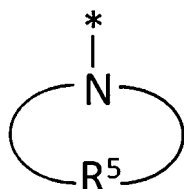
れていない末端価を介して、コポリマー分子の残部における - N - と結合すると、ヘテロシクロアルキルまたは複素環を形成する。実施形態では、 R^5 がコポリマーの残部における - N - と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、非芳香族である。例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピラゾリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリニル、チアゾリジニル、およびアゼパニルから選択される。さらなる例示的な非限定的実施形態では、形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、およびアゼパニルから選択される。

【 0 0 5 2 】

実施形態では、 R^5 が、コポリマー分子の残部における - N - と結合すると形成されるヘテロシクロアルキルまたは複素環は、以下の構造を有し、

10

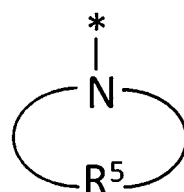
【化 2 6 】



ここで、ヘテロシクロアルキルまたは複素環は、* を介してコポリマー分子の残部に結合される。実施形態では、

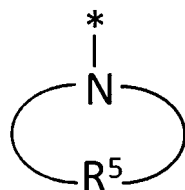
20

【化 2 7 】



が置換される。例示的な非限定的実施形態では、

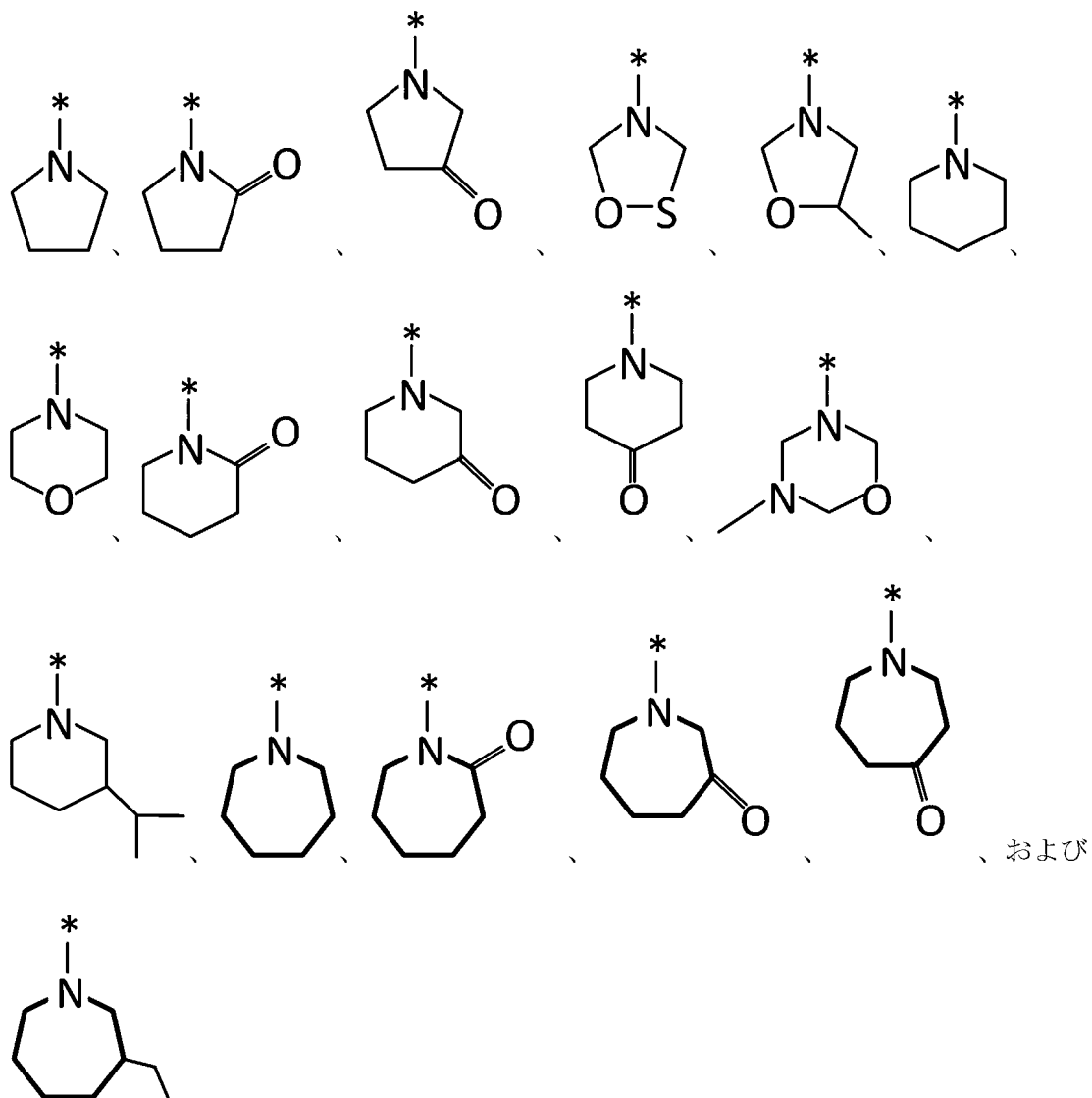
【化 2 8 】



30

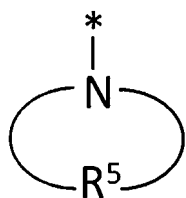
は、

【化 2 9】



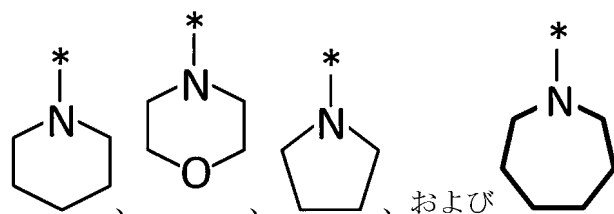
から選択される。他の例示的な非限定的実施形態では、

【化 3 0】



は、

【化 3 1】



から選択される。

【0053】

一般式(I)のコポリマーにおいて、 x は、約0.1～約0.9から選択されるモル分率範囲であり、 y は、約0.1～約0.9から選択されるモル分率範囲であり、 z は、0～約0.8から選択されるモル分率範囲である。実施形態では、 x は、約0.1～約0.9、約0.25～約0.75、または約0.33～約0.66、または約0.5のモル分率から選択されるモル分率範囲である。例示的な非限定的実施形態では、 x は、0より大きいモル分率である。実施形態では、 y は、約0.1～約0.9、または約0.25～約0.75、または約0.33～約0.66、または約0.5のモル分率から選択されるモル分率範囲である。例示的な非限定的実施形態では、 y は、0より大きいモル分率である。実施形態では、 z は、0～約0.8、または約0.25～約0.5、または約0.33のモル分率から選択されるモル分率範囲である。実施形態では、 z は、0より大きいモル分率である。一般式(I)のコポリマーにおいて、 x 、 y 、および z の合計は1に等しい。実施形態では、 x および y は、等モル分率である。他の実施形態では、 x 、 y 、および z は、等モル分率である。

10

【0054】

実施形態では、一般式(I)のコポリマーの粘度平均分子量は、約500グラム/モル(すなわち、 g/mol)～約1,000,000 g/mol 、または約750 g/mol ～約500,000 g/mol 、または約1,000 g/mol ～約100,000 g/mol 、または約2,500 g/mol ～約20,000 g/mol である。実施形態では、コポリマーの粘度平均分子量は、屈折率検出器(すなわち、RID)を用いて、3つのカラムにおいて連続して、移動相としてテトラヒドロフラン(すなわち、THF)中の0.7%トリメチルアミン、(異なる孔サイズ、500、100、および50の)固定相としてPhenogel(商標)(Phenomenex, Sutter Creek, CA)を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー(すなわち、GPC)を介して決定した。較正は、ポリスチレン標準を使用して行った。さらに、GPCにより決定される、一般式(I)のコポリマーの粘度平均分子量は、硫黄元素分析を介して確認した。

20

【0055】

例示的な非限定的実施形態では、一般式(I)のコポリマーの粘度平均分子量は、約500 g/mol ～約1,000,000 g/mol である。別の例示的な非限定的実施形態では、一般式(I)のコポリマーの粘度平均分子量は、約500 g/mol ～約20,000 g/mol である。

30

【0056】

例示的な、非限定的実施形態では、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択され、 R^4 および R^5 は、1つ以上の $C_1 \sim C_3$ 脂肪族基で置換される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^2 は、 Q^1 であり、 R^4 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、 R^2 は、 Q^2 であり、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。例示的な、非限定的実施形態では、 R^2 は、 Q^1 であり、 R^4 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択される。他の例示的な非限定的実施形態では、 R^2 は、 Q^2 であり、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基から選択される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、 R^2 は、 Q^2 であり、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^5 は、独立してO、N、およびSから選択される1個のヘテロ原子で置換される。

40

【0057】

例示的な非限定的実施形態では、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^3 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 x は、約0.25～約0.75のモル分率範囲であり、 y は、0.25～約0.75のモル分率範囲

50

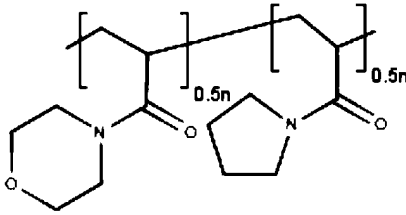
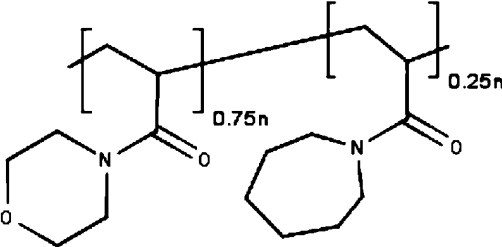
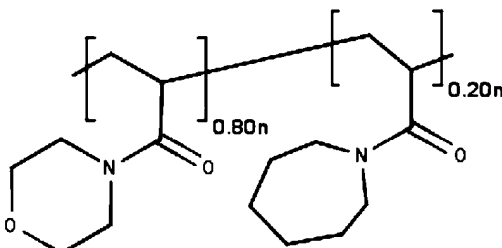
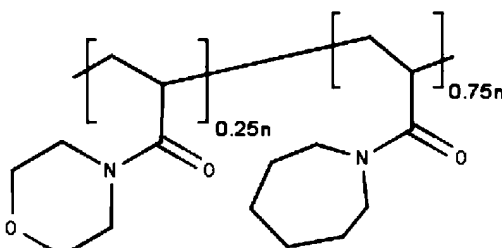
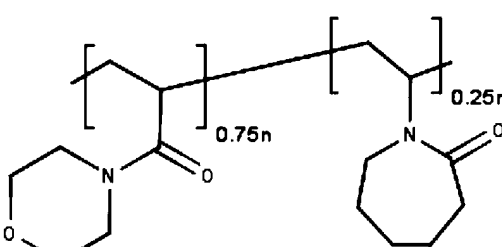
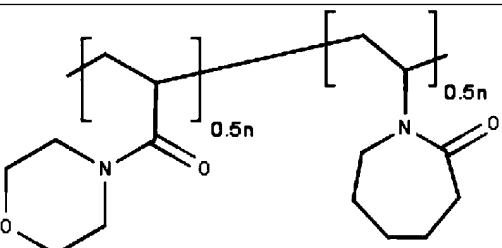
囲であり、 z は、約 0.25 ~ 約 0.5 のモル分率範囲である。他の例示的な非限定的実施形態では、 x は、約 0.25 ~ 約 0.75 のモル分率範囲であり、 y は、約 0.25 ~ 約 0.75 のモル分率範囲であり、 z は、約 0.25 ~ 約 0.5 のモル分率範囲である。

【 0 0 5 8 】

表 1 において、種々の実施形態による一般式 (I) を有するコポリマーが提供される。

【表 1 - 1】

表 1：一般式 (I) のコポリマー

参照	一般式 (I) のコポリマー	名称
ABB-1		ポリ (N-アクリロイルモルホリン) およびポリ (N-アクリロイルピロリジン) のビポリマー
ABB-2		ポリ (N-アクリロイルモルホリン) およびポリ (N-アクリロイルホモピペリジン) のビポリマー
ABB-3		ポリ (N-アクリロイルモルホリン) およびポリ (N-アクリロイルホモピペリジン) のビポリマー
ABB-4		ポリ (N-アクリロイルモルホリン) およびポリ (N-アクリロイルホモピペリジン) のビポリマー
ABB-5		ポリ (N-アクリロイルモルホリン) およびポリビニルカプロラクタムのビポリマー
ABB-6		ポリ (N-アクリロイルモルホリン) およびポリビニルカプロラクタムのビポリマー

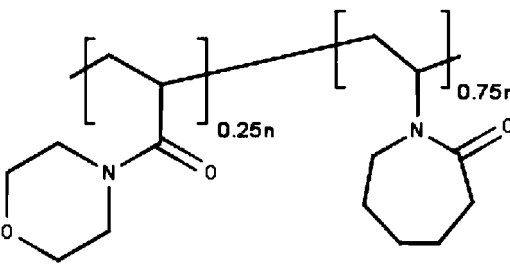
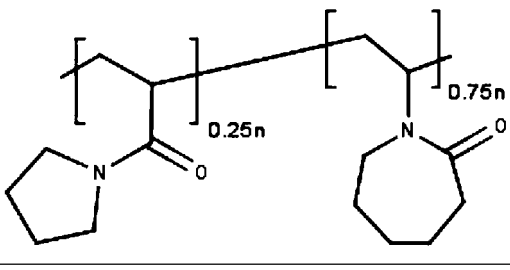
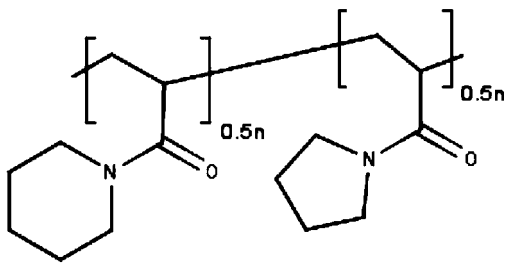
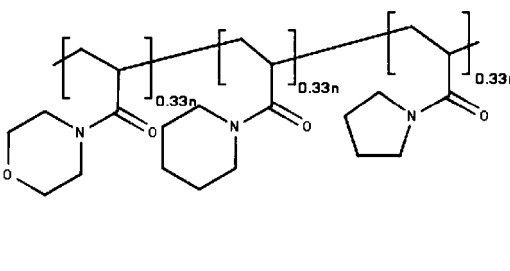
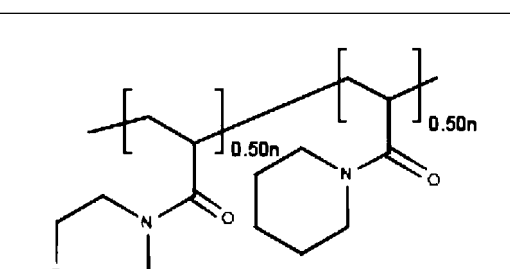
10

20

30

40

【表 1 - 2】

ABB-7		ポリ（N-アクリロ イルモルホリン）お よびポリビニルカブ ロラクタムのビポリ マー
ABB-8		ポリ（N-アクリロ イルピロリジン）お よびポリビニルカブ ロラクタムのビポリ マー
ABB-9		ポリ（N-アクリロ イルピペリジン）お よびポリ（N-アク リロイルピロリジ ン）のビポリマー
ABT-10		ポリ（N-アクリロ イルモルホリン）、 ポリ（N-アクリロ イルピペリジン）、 およびポリ（N-ア クリロイルピロリジ ン）のターポリマー
ABB-15		ポリ（N-アクリロ イルモルホリン）お よびポリ（N-アク リロイルピペリジ ン）のビポリマー

【0059】

実施形態では、一般式（I）の少なくとも1つのコポリマーは、水溶性である。さらなる実施形態では、一般式（I）の少なくとも1つのコポリマーは、熱的に安定である。例示的な非限定的実施形態では、一般式（I）の少なくとも1つのコポリマーは、約50の温度まで熱的に安定である。

【0060】

一般式（I）を有するアクリロイル系コポリマーの実施形態を詳細に記載した。一般式（I）のコポリマーを合成するための方法の実施形態を説明する。

【0061】

10

20

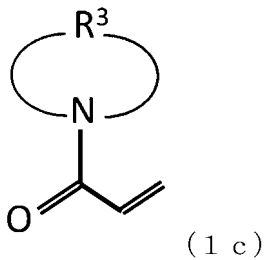
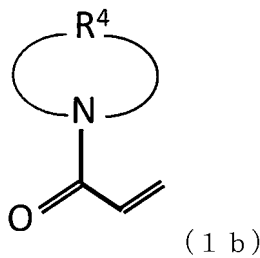
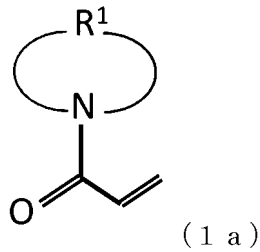
30

40

50

II. 一般式 (I) のコポリマーを合成するための方法

1つ以上の実施形態では、本開示は、一般式 (I) のコポリマーを合成するための方法を説明する。しかしながら、一般式 (I) のコポリマーは、当業者に知られている任意の適切な合成スキームを介して合成することができる。一般式 (I) において、 R^2 が Q^1 である例示的な非限定的実施形態では、一般式 (I) のコポリマーを合成するための方法は、4, 4 - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) (すなわち、ABCVA) (約 1.25 ミリモル、すなわち mmol) に、式 (1a) (約 24 mmol)、(1b) (約 24 mmol)、および (1c) (約 18 mmol) を有するモノマー繰り返し単位、
【化 32】



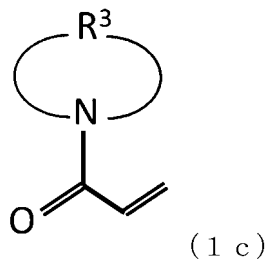
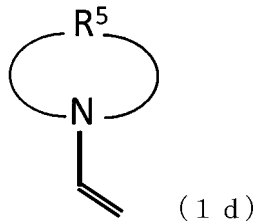
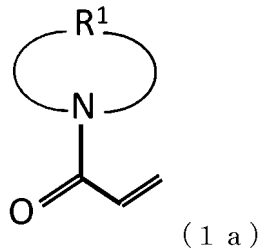
【0062】

およびチオグリコール酸 (約 10.8 mmol) を水 (約 42 ミリリットル、すなわち mL) 中に有する溶液を、 N_2 下で提供して反応混合物を形成することを含む。実施形態では、反応混合物を、 N_2 下、約 63 °C で、磁気攪拌棒を使用して 24 時間攪拌して、合成アクリロイル系ターポリマーを含む反応産物を得る。24 時間後、実施形態では、反応産物を室温に冷却し、石油エーテル (約 3 × 20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させる。

【0063】

一般式 (I) において、 R^2 が Q^2 である他の例示的な非限定的実施形態では、一般式 (I) のコポリマーを合成するための方法は、ABCVA (約 1.25 mmol) に、式 (1a) (約 24 mmol)、(1d) (約 24 mmol)、および (1c) (約 18 mmol) を有するモノマー繰り返し単位、

【化 3 3】



【0064】

およびチオグリコール酸（約 10 . 8 mmol）を水（約 42 mL）中に有する溶液を、 N_2 下で提供して反応混合物を形成することを含む。実施形態では、反応混合物を、 N_2 下、約 63 で、磁気攪拌棒を使用して 24 時間攪拌して、合成アクリロイル系ターポリマーを含む反応産物を得る。24 時間後、実施形態では、反応産物は均質であり、室温に冷却し、石油エーテル（約 3 × 20 mL）で洗浄し、凍結乾燥させる。

【0065】

実施形態では、一般式（I）の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、および R^5 、または式（1a）、（1b）、（1c）、および（1d）を有するモノマー繰返し単位のもの、先に一般式（I）に関して記載したとおりである。当業者に理解されるように、反応物、例えば溶液中のモノマー繰返し単位（1a）、（1b）、（1c）、および（1d）の量は、各モノマー繰返し単位の変化するモル分率 x 、 y 、または z を達成するように調整されてもよい。さらに、同様に当業者に理解されるように、ビポリマーおよびターポリマーは、一般式（I）のコポリマーにおいて所望される、モノマー繰返し単位（1a）、（1b）、（1c）、および（1d）のみを添加することによって、本開示に記載される方法を介して合成され得る。

【0066】

一般式（I）のコポリマーを合成するための方法の実施形態を、ここで詳細に説明した。包接水和物の形成を阻害するための方法の実施形態を、ここで図 1 を参照して詳細に説明する。

【0067】

III . 包接水和物の形成を阻害するための方法

1 つ以上の実施形態では、本開示は、包接水和物を形成することができる流体中の包接水和物を阻害するための方法を説明し、該方法は、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式（I）の少なくとも 1 つのコポリマーと接触させることを含む。さらなる実施形態では、一般式（I）の少なくとも 1 つのコポリマーは、先に記載したとおり

10

20

30

40

50

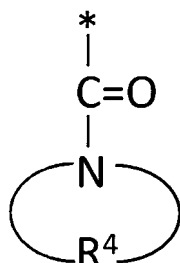
である。

【 0 0 6 8 】

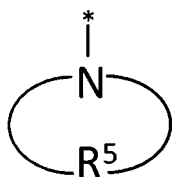
一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^1 および R^3 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、 R^1 および R^3 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される1個または2個のヘテロ原子を含み、 R^1 または R^3 中のヘテロ原子の最大数は2である。さらに、一般式 (I) のコポリマーにおいて、 R^2 は、 Q^1 および Q^2 から選択され、

【 化 3 4 】

10



(Q^1)、および



(Q^2)

20

式中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、 R^4 および R^5 の二価 $C_4 \sim C_7$ ヘテロ脂肪族基は、独立して O、N、および S から選択される1個または2個のヘテロ原子を含み、 R^4 または R^5 中のヘテロ原子の最大数は2である。また、一般式 (I) のコポリマーにおいて、 x は、約 0.1 ~ 約 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、 y は、約 0.1 ~ 約 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、 z は、0 ~ 約 0.8 から選択されるモル分率範囲であり、 x 、 y 、および z の合計は1に等しい。

30

【 0 0 6 9 】

例示的な非限定的実施形態では、一般式 (I) の少なくとも1つのコポリマーにおいて、 R^1 は、二価直鎖 $C_4 \sim C_6$ 脂肪族基および二価直鎖 $C_4 \sim C_6$ ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^2 は、 Q^2 であり、 R^5 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。他の例示的な非限定的実施形態では、一般式 (I) の少なくとも1つのコポリマーにおいて、 R^1 は、二価直鎖 $C_4 \sim C_6$ 脂肪族基および二価直鎖 $C_4 \sim C_6$ ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^2 は、 Q^1 であり、 R^4 は、二価 $C_4 \sim C_5$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_5$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、一般式 (I) の少なくとも1つのコポリマーにおいて、 R^1 は、二価直鎖 $C_4 \sim C_6$ 脂肪族基および二価直鎖 $C_4 \sim C_6$ ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 x は、約 0.8 のモル分率であり、 y は、約 0.2 のモル分率である。

40

【 0 0 7 0 】

例示的な非限定的実施形態では、一般式 (I) の少なくとも1つのコポリマー中、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_5$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_5$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され

50

る。他の例示的な非限定的実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマー中、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーにおいて、 R^1 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^3 は、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 R^4 および R^5 は、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、 x は、約0.25～約0.75のモル分率範囲であり、 y は、約0.25～約0.75のモル分率範囲であり、 z は、0より大きいモル分率である。例示的な非限定的実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーにおいて、 x および y は、等モル分率である。他の例示的な非限定的実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーにおいて、 x 、 y 、および z は、等モル分率である。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーにおいて、少なくとも1つのコポリマーの粘度平均分子量は、約500g/mol～約20,000g/molの範囲である。

10

【0071】

実施形態では、流体は、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーを含む配合物と接触する。実施形態では、流体は、配合物の約3重量%と接触し、ここで配合物の量は、含水率のパーセンテージに関する。より具体的に、実施形態では、配合物は、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマー(例えば、一般式(Ⅰ)の2つ以上のコポリマーを使用することができる)、溶媒、または添加剤のうちの1つ以上を含む。実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーは、添加剤と適合性である。実施形態では、添加剤は、腐食防止剤および相乗剤から選択される。例示的な非限定的実施形態では、配合物は、約0.01重量%～約33重量%の一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマー、0重量%～約67重量%の溶媒、および0重量%～約1重量%の添加剤を含む。他の例示的な非限定的実施形態では、配合物は、約0.1重量%～約5重量%の一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマー、0重量%～約20重量%の溶媒、0重量%～約10重量%の添加剤、0百万分率(すなわち、ppm、質量分率)～約3000ppmの腐食防止剤、0ppm～約3000ppmのスケール阻害剤、0重量%～約40重量%の熱力学的水和物阻害剤、および約0重量%～約10重量%の抗凝集剤を含む。実施形態では、配合物の開示量は、含水率のパーセンテージまたはppmに関する。

20

30

【0072】

例示的な非限定的実施形態では、溶媒は、水、アルコール、例えば、モノエチレングリコール、メタノール、エタノール、およびイソブタノール、ケトン、エーテル、および非極性芳香族、例えば、トルエンおよびベンゼンから選択される。さらなる例示的な非限定的実施形態では、溶媒は、グリコール、例えばモノエチレングリコールから選択されるアルコールである。他の例示的な非限定的実施形態では、添加剤は、腐食防止剤および相乗剤から選択される。例示的な非限定的実施形態では、腐食防止剤には、ガス腐食防止剤が含まれる。実施形態では、相乗剤は、スケール阻害剤、熱力学的水和物阻害剤、低用量水和物阻害剤、および抗凝集剤から選択される。例示的な非限定的な実施形態では、熱力学的水和物阻害剤は、グリコールエーテルおよびメタノールから選択される。例示的な非限定的実施形態では、低用量水和物阻害剤は、ポリ(N-ビニルカプロラクタム)およびポリ(N-メチル-N-ビニルアセトアミド)から選択される。

40

【0073】

実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーと接触させる。実施形態では、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーを、当業者に知られている方法によって流体と接触させる。例えば、一般式(Ⅰ)の少なくとも1つのコポリマーは、添加、複合、混合、注入、またはそれらの組み合わせによって、流体と接触させることができる。例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件としては、流体上の圧力が、約11バール～約200バール

50

ル、または約 11 バール～約 50 バール、または約 50 バール～約 70 バール、または約 70 バール～約 100 バール、または約 100 バール～約 140 バール、または約 140 バール～約 150 バール、または約 150 バール～約 200 バールである条件が挙げられ、また、流体の温度が、約 0 ～約 25 、または約 0 ～約 10 、または約 10 ～約 12 、または約 12 ～約 16 、または約 16 ～約 19 、または約 19 ～約 20 、または約 20 ～約 25 である条件が挙げられる。例示的な非限定的な実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件としては、流体の温度が、3 相平衡温度以下である条件が挙げられる。

【0074】

他の実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーと接触させることは、第 1 の過冷却温度で包接水和物の形成を阻害するのに有効である。他の実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーと接触させることは、第 2 の過冷却温度で包接水和物の形成を阻害するのに有効である。さらに他の実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーと接触させることは、第 3 の過冷却温度で包接水和物の形成を阻害するのに有効である。

【0075】

例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーと接触させることは、包接水和物の形成を、約 40 バール～約 200 バールの圧力範囲で阻害するのに有効である。他の例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成するのに適した条件下で、流体を一般式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーと接触させることは、包接水和物の形成を、約 70 バール～約 100 バールの圧力範囲で阻害するのに有効である。

【0076】

実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、水ホスト分子および天然ガスゲスト分子を含む。さらなる実施形態では、天然ガスゲスト分子は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、二酸化炭素、硫化水素、窒素、またはそれらの組み合わせから選択される。例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、以下の組成量の天然ガスゲスト分子、メタン (約 60 ～90 モル%)、エタン (約 0 ～4 モル%)、プロパン (約 0 ～1 モル%)、ブタン (約 0 ～1 モル%)、二酸化炭素 (約 5 ～15 モル%)、硫化水素 (約 0 ～5 モル%)、および窒素 (約 5 ～15 モル%) を含む。他の例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、以下の組成量の天然ガスゲスト分子、メタン (約 79.6 モル%)、エタン (約 1.4 モル%)、プロパン (約 0.2 モル%)、ブタン (約 0.1 モル%)、二酸化炭素 (約 9.2 モル%)、硫化水素 (約 2.3 モル%)、および窒素 (約 7.2 モル%) を含む。他の実施形態では、包接水和物を形成することができる流体には、後に表 2 に記載されるものなどのブラインが含まれる。例示的な非限定的実施形態では、ブラインは、塩化物アニオン、ナトリウムカチオン、酢酸、ギ酸、酢酸の共役塩基、ギ酸の共役塩基、またはそれらの組み合わせを含む。

【0077】

例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、酸性ガスゲスト分子を含む。例えば、実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、二酸化炭素および硫化水素を含む。例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、二酸化炭素、硫化水素、または二酸化炭素、および硫化水素の組み合わせが豊富である。例えば、包接水和物を形成することができる流体は、硫化水素が豊富であり得、少なくとも約 2 モル%の硫化水素を含む。別の例として、包接水和物を形成することができる流体は、二酸化炭素が豊富であり得、少なくとも約 8 モル%の二酸化炭素を含む。さらに別の例として、包接水和物を形成することができる流体は、二酸化炭素および硫化水素の両方が豊富であり得、少なくとも約 8 モル%の二酸化炭素および少なくとも約 2 モル%の硫化水素を含む。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、包接水

10

20

30

40

50

和物を形成することができる流体は、二酸化炭素、硫化水素、窒素、またはそれらの組み合わせを含む。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、二酸化炭素、硫化水素、および窒素ガスゲスト分子を含む。さらに他の例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、硫化水素、二酸化炭素、または硫化水素および二酸化炭素の組み合わせを含まない。

【0078】

実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、S I 包接水和物、S I I 包接水和物、S H 包接水和物、またはそれらの組み合わせを形成することができる。実施形態では、S I 包接水和物を形成することができる流体は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、二酸化炭素、または硫化水素のうち少なくとも1つを含む。実施形態では、S I I 包接水和物を形成することができる流体は、プロパン、ブタン、またはペンタンの少なくとも1つを含む。実施形態では、S I 包接水和物およびS I I 包接水和物は、当業者に周知の結晶立方構造を有する。実施形態では、S H 包接水和物は、当業者に周知の六角形構造を有する。包接水和物を形成することができる流体が、S I 包接水和物、S I I 包接水和物、S H 包接水和物、またはそれらの組み合わせを形成することができるさらなる実施形態では、接触は、S I 包接水和物、S I I 包接水和物、S H 包接水和物、またはそれらの組み合わせの形成を阻害するのに有効である。

【0079】

実施形態では、流体を、包接水和物の形成を阻害するのに有効な量の、一般式(I)の少なくとも1つのコポリマーと接触させる。特定の実施形態では、流体を、約0.01重量%~約33重量%、または約0.1重量%~約4重量%、または約0.5重量%~約4重量%、または約2.5重量%の、一般式Iの少なくとも1つのコポリマーと接触させる。実施形態では、一般式Iの少なくとも1つのコポリマーの重量%は、含水率の重量%を指す。実施形態では、一般式(I)の少なくとも1つのコポリマーは、水溶性である。

【0080】

図1に示すように、実施形態では、包接水和物を形成することができる流体を、タイインプラットホーム10において、一般式(I)の少なくとも1つのコポリマーと接触させる。図1に示すように、実施形態では、タイインプラットホーム10は、パイプライン50を介して、陸上プラント100と流体連通する沖合プラットホームである。いくつかの実施形態では、タイインプラットホーム10は、掘削および生産設備のためのインターフェースを提供する、坑口200、300、400、500、および600と流体連通している。実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、パイプライン50を流れる。さらなる実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、沖合サイトから陸上サイトへとパイプライン50を流れる。例示的な非限定的実施形態では、包接水和物を形成することができる流体は、タイインプラットホーム10から陸上プラント100へとパイプライン50を流れる。例示的な非限定的実施形態では、一般式(I)の少なくとも1つのコポリマーは、タイインプラットホーム10において包接水和物を形成することができる流体に注入される。

【0081】

実施形態では、タイインプラットホーム10は、包接水和物阻害剤を保持するための容器15、および包接水和物阻害剤注入スキッド20を含む。例示的な非限定的実施形態では、包接水和物阻害剤を保持するために、一般式(I)の少なくとも1つのコポリマーが、容器15に保持される。例示的な非限定的実施形態では、一般式(I)の少なくとも1つのコポリマーは、包接水和物阻害剤注入スキッド20を介して、包接水和物を形成することができる流体に注入される。

【0082】

一般式(I)を有するアクリロイル系コポリマーを使用した包接水和物の形成を阻害するための方法の実施形態を詳細に説明した。

【実施例】

【 0 0 8 3 】

以下の非限定的実施例は、一般式（Ⅰ）を有するコポリマーおよび比較ホモポリマーの合成を説明し、また本開示の方法を例示する。合成される化合物は、本質的に例示であると理解されるべきであり、一般式（Ⅰ）の範囲または記載された方法の範囲を限定するものではないと理解されるべきである。

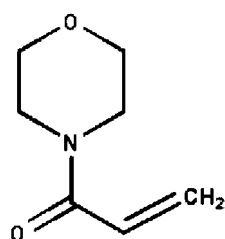
【 0 0 8 4 】

実施例 1：水中の一般式（Ⅰ）を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法． R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^1 であり、式中、 R^4 が、 $-(CH_2)_4-$ であり、 R^3 が存在せず、 x が約 0.5 であり、 y が約 0.5 であり、 z が 0 である、一般式（Ⅰ）を有するアクリロイル系ビポリマー（すなわち、 ABB ）を合成した。具体的には、 $ABCV A$ （約 350 ミリグラム、すなわち mg 、 $1.25 mmol$ ）を、構造（ $M1$ ）のモノマー繰り返し単位（約 $36.3 mmol$ ）、

10

【化 3 5】

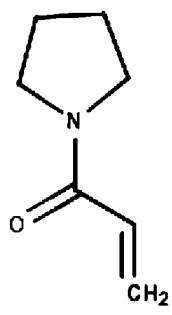


20

（すなわち、 N -アクリロイルモルホリン）（ $M1$ ）

構造（ $M2$ ）のモノマー繰り返し単位（約 $36.3 mmol$ ）、

【化 3 6】



30

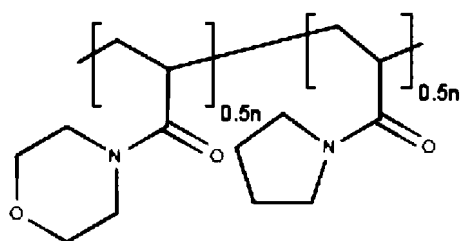
（すなわち、 N -アクリロイルピロリジン）（ $M2$ ）

および

チオグリコール酸（約 $995 mg$ 、 $10.8 mmol$ ）を水（約 $42 mL$ ）中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 $63^\circ C$ で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル（約 $3 \times 20 mL$ ）で洗浄し、凍結乾燥させて、構造（ $ABB-1$ ）のアクリロイル系ビポリマーを

【化 3 7】

40



（ $ABB-1$ ）

白色産物として得た（収率：約 87% ）。

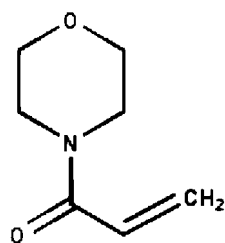
【 0 0 8 5 】

50

実施例 2：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法． R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^1 であり、式中、 R^4 が、 $-(CH_2)_6-$ であり、 R^3 が存在せず、 x が約 0.75 であり、 y が約 0.25 であり、 z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 1 と同様に合成した。より具体的には、ABCVA (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M1) のモノマー繰り返し単位 (約 54.45 mmol)、

【化 38】

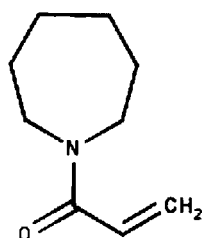


(M1)

10

構造 (M3) のモノマー繰り返し単位 (約 18.15 mmol)、

【化 39】



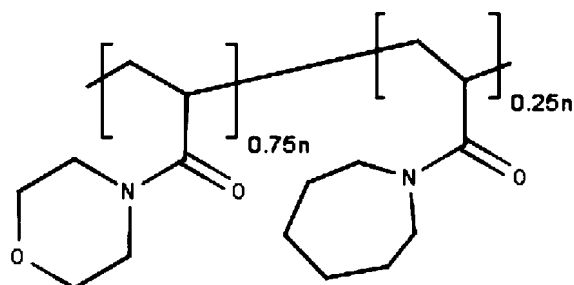
(すなわち、N-アクリロイルホモピペリジン) (M3)

20

および

チオグリコール酸 (約 995 mg、10.8 mmol) を水 (約 42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 °C で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (約 3 × 20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-2) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 40】



(ABB-2)

40

白色産物として得た (収率：約 95%)。

【0086】

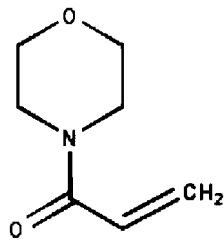
実施例 3：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法． R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^1 であり、式中、 R^4 が、 $-(CH_2)_6-$ であり、 R^3 が存在せず、 x が約 0.80 であり、 y が約 0.20 であり、 z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 2 と同様に合成した。より具体的には、ABCVA (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M1) のモノマー繰り返し単位 (約 5

50

8.08 mmol)、

【化41】

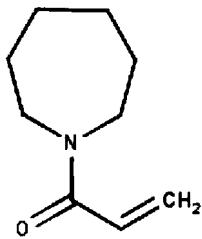


(M1)

10

構造(M3)のモノマー繰り返し単位(約14.52 mmol)、

【化42】



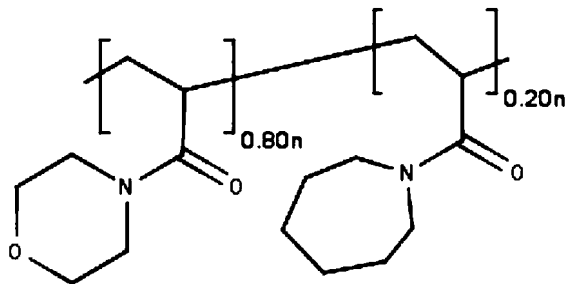
(M3)

20

および

チオグリコール酸(約995 mg、10.8 mmol)を水(約42 mL)中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約63℃で24時間加熱した。24時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル(約3×20 mL)で洗浄し、凍結乾燥させて、構造(ABB-3)のアクリロイル系ビポリマーを

【化43】



(ABB-3)

30

白色産物として得た収率：約85%)。

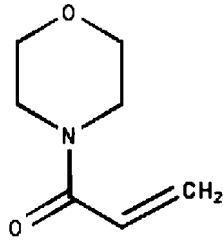
【0087】

実施例4：水中の一般式(I)を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法。R¹が、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-であり、R²が、Q¹であり、式中、R⁴が、-(CH₂)₆-であり、R³が存在せず、xが約0.25であり、yが約0.75であり、zが0である、一般式(I)を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例2と同様に合成した。より具体的には、ABCV A(約350 mg、1.25 mmol)を、構造(M1)のモノマー繰り返し単位(約18.15 mmol)、

40

【化 4 4】

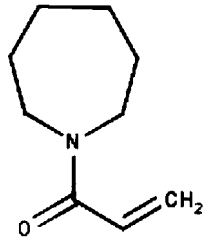


(M1)

構造 (M3) のモノマー繰り返し単位 (約 54.45 mmol)、

10

【化 4 5】



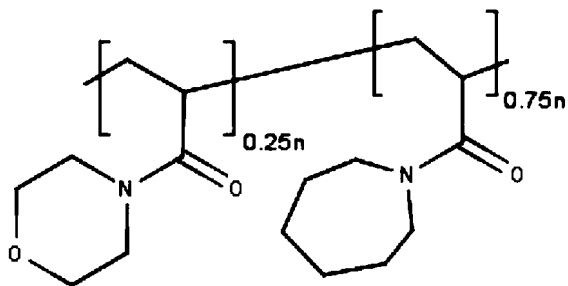
(M3)

および

20

チオグリコール酸 (約 995 mg、10.8 mmol) を水 (約 42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (約 3×20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-4) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 4 6】



(ABB-4)

30

白色産物として得た (収率: 87%)。

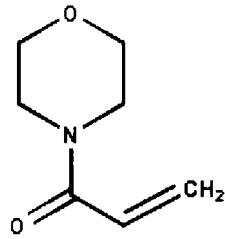
【0088】

実施例 5: 水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法. R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^2 であり、式中、 R^5 が、O で置換された $-(CH_2)_6-$ であり、 R^3 が存在せず、 x が約 0.75 であり、 y が約 0.25 であり、 z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 1 と同様に合成した。より具体的には、ABCV A (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M1) のモノマー繰り返し単位 (約 54.45 mmol)、

40

【化 4 7】

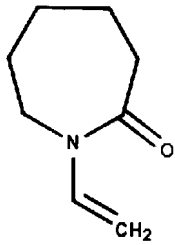


(M1)

構造 (M4) のモノマー繰り返し単位 (約 18.15 mmol)、

10

【化 4 8】



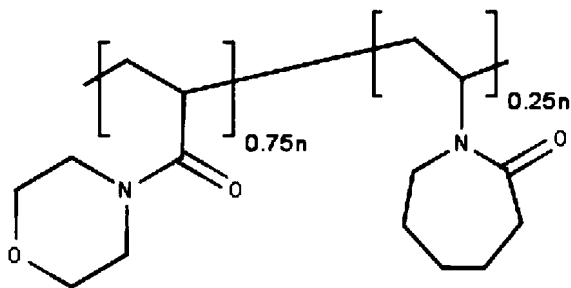
(すなわち、N-ビニルカプロラクタム) (M4)

20

および

チオグリコール酸 (約 995 mg、10.8 mmol) を水 (約 42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 °C で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (約 3 × 20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-5) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 4 9】



(ABB-5)

30

白色産物として得た (収率：約 93%)。

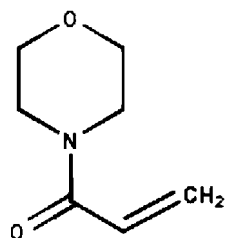
【0089】

実施例 6：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法。R¹ が、- (CH₂)₂ - O - (CH₂)₂ - であり、R² が、Q² であり、R⁵ が、O で置換された - (CH₂)₆ - であり、R³ が存在せず、x が約 0.5 であり、y が約 0.5 であり、z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 5 と同様に合成した。より具体的には、ABCV A (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M1) のモノマー繰り返し単位 (約 36.3 mmol)、

40

【化 5 0】

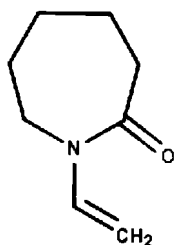


(M1)

構造 (M4) のモノマー繰り返し単位 (約 36.3 mmol)、

10

【化 5 1】



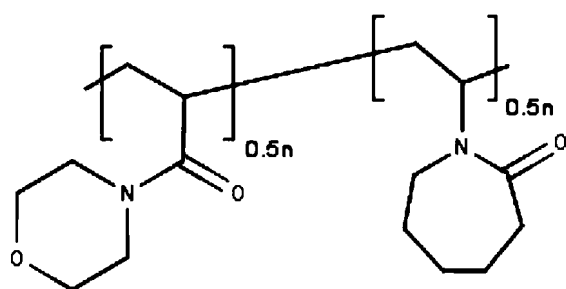
(M4)

および

20

チオグリコール酸 (約 995 mg、10.8 mmol) を水 (約 42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (約 3×20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-6) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 5 2】



(ABB-6)

30

白色産物として得た収率：約 95%)。

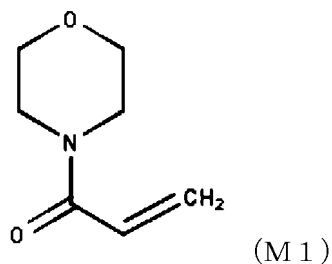
【0090】

実施例 7：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法． R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^2 であり、式中、 R^5 が、O で置換された $-(CH_2)_6-$ であり、 R^3 が存在せず、 x が約 0.25 であり、 y が約 0.75 であり、 z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 5 と同様に合成した。より具体的には、ABCV A (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M1) のモノマー繰り返し単位 (約 18.15 mmol)、

40

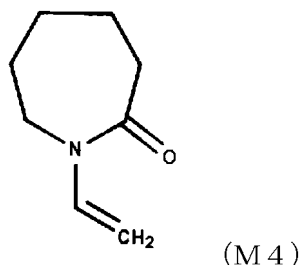
【化 5 3】



構造 (M4) のモノマー繰り返し単位 (約 54.45 mmol)、

10

【化 5 4】

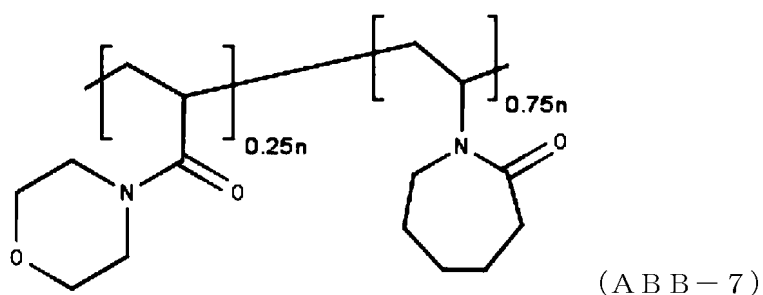


および

20

チオグリコール酸 (995 mg、10.8 mmol) を水 (42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、63 で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (3 × 20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-7) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 5 5】



30

白色産物として得た (収率：約 90%)。

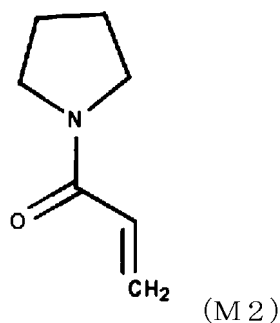
【0091】

実施例 8：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

材料および方法。R¹ が、- (CH₂)₄ - であり、R² が、Q² であり、式中、R⁵ が、O で置換された - (CH₂)₆ - であり、R³ が存在せず、x が約 0.25 であり、y が約 0.75 であり、z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 5 と同様に合成した。より具体的には、ABCVA (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M2) のモノマー繰り返し単位 (約 18 mmol)、

40

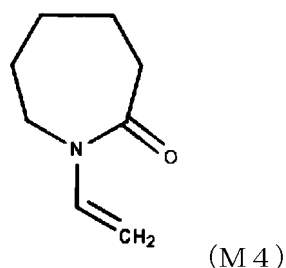
【化 5 6】



10

構造 (M4) のモノマー繰り返し単位 (約 5.4 mmol)、

【化 5 7】

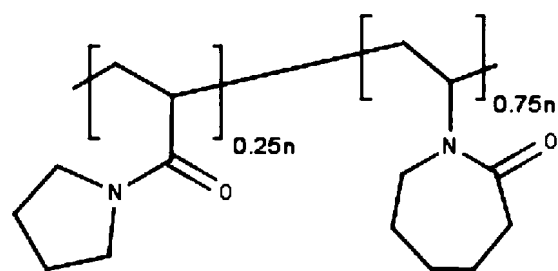


20

および

チオグリコール酸 (約 995 mg、10.8 mmol) を水 (約 42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 °C で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (約 3 × 20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-8) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 5 8】



(ABB-8)

30

白色産物として得た (収率：約 88%)。

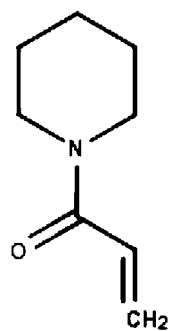
【0092】

実施例 9：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

40

材料および方法。R¹ が、 $-(CH_2)_5-$ であり、R² が、Q¹ であり、式中、R⁴ が、 $-(CH_2)_6-$ であり、R³ が存在せず、x が約 0.5 であり、y が約 0.5 であり、z が 0 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマーを、別途指示されない限り、実施例 2 と同様に合成した。より具体的には、ABCVA (約 350 mg、1.25 mmol) を、構造 (M5) のモノマー繰り返し単位 (約 5.05 g、36.3 mmol)、

【化 5 9】

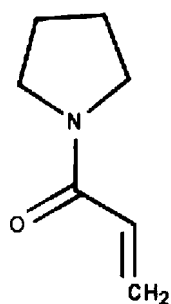


(M5、すなわちN-アクリロイルピペリジン)

10

構造 (M2) のモノマー繰り返し単位 (約 4.54 g、36.3 mmol)、

【化 6 0】



(M2)

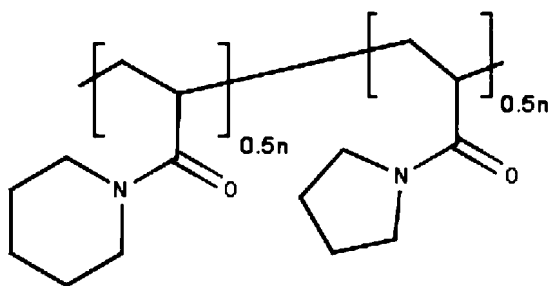
20

および

チオグリコール酸 (995 mg、10.8 mmol) を、水 (約 42 mL) 中に有する溶液に、 N_2 下で添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 °C で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル (約 3 × 20 mL) で洗浄し、凍結乾燥させて、構造 (ABB-9) のアクリロイル系ビポリマーを

【化 6 1】

30



(ABB-9)

白色産物として得た (収率：約 94%)。

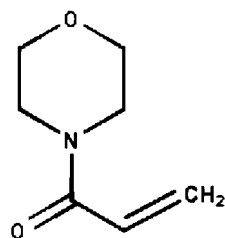
40

【0093】

実施例 10：水中の一般式 (I) を有するアクリロイル系ターポリマーの合成

材料および方法． R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^1 であり、式中、 R^4 が、 $-(CH_2)_5-$ であり、 R^3 が、 $-(CH_2)_4-$ であり、 x が約 0.33 であり、 y が約 0.33 であり、 z が約 0.33 である、一般式 (I) を有するアクリロイル系ビポリマー (すなわち、ABT) を合成した。より具体的には、ABCV A (約 0.35 g、1.25 mmol) を、構造 (M1) のモノマー繰り返し単位 (約 3.38 g、24 mmol)、

【化 6 2】

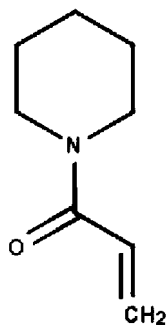


(M1)

構造 (M5) のモノマー繰り返し単位 (約 3.34 g、24 mmol)、

10

【化 6 3】

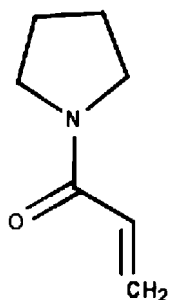


(M5)

20

構造 (M2) のモノマー繰り返し単位 (約 3.0 g、24 mmol)、

【化 6 4】



(M2)

30

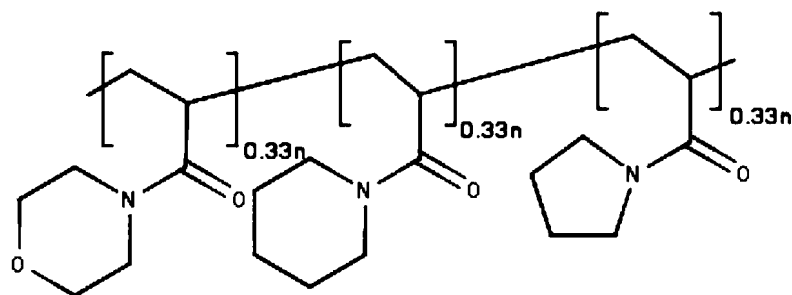
および

チオグリコール酸 (約 0.995 g、10.8 mmol) を水 (約 42 mL) 中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下で 20 分間保持した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 °C で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却して均質な溶液を得た。反応混合物を石油エーテル (約 3 × 20 mL) で洗浄して、非反応性物質を除去した。水層を抽出し、 N_2 で発泡させて、反応混合物から可溶性エーテルを除去した。反応混合物を凍結乾燥させて溶媒を蒸発させ、構造 (

40

ABT-10) のアクリロイル系ターポリマーを

【化 6 5】



(A B T - 1 0)

10

白色産物として得た（収率：約 8 7 %）。

【 0 0 9 4】

結果、構造（A B T - 1 0）のターポリマーは、室温でより低い臨界溶解温度（すなわち、L C S T）を示さなかった。 ^1H -NMR（400 MHz、 D_2O ）および ^{13}C -NMRスペクトルを注意深く分析した。例えば、図2を参照すると、構造（A B T - 1 0）の ^1H -NMRスペクトル（400 MHz、 D_2O ）が提供され、ここで δ [P P M] = 3 . 7 (b r , 1 2 \text{ H } , \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2)、2 . 7 (b r , 4 \text{ H } , \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2)、1 . 7 (b r , \text{CH}_2 - \text{ブロック主鎖、およびCH}_2 - \text{ピロリジン環およびピペリジン環中）である。さらに、図3を参照すると、構造（A B T - 1 0）の ^{13}C -NMRスペクトル（100 MHz、 D_2O ）が提供され、ここで174 . 5 (C = O)、66 . 4 (\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2)、46 . 8 (\text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2)、43 . 8、38 . 8、34 . 2、27 . 2、23 . 8。構造（A B T - 1 0）のターポリマーを、図2～3のスペクトルを介して確認した。例えば、スペクトルピークに関連するプロトンの数は、図2におけるそれらの積分を介して推定することができ、さらに、ポリマーの形成は、図2のスペクトルピークを介して決定することができる。さらに、構造（A B T - 1 0）のターポリマーの官能基は、図3のスペクトルにおける化学シフトを介して確認することができる。

20

【 0 0 9 5】

実施例 1 1：包接水和物形成のアクリロイル系ポリマー（A B B - 1）、（A B B - 2）、（A B B - 3）、および（A B B - 4）ならびにアクリロイル系ターポリマー（A B T - 1 0）阻害の特徴付け

30

材料および方法、構造（A B B - 1）、（A B B - 2）、（A B B - 3）、および（A B B - 4）を有するアクリロイル系ポリマーを、実施例 1 ～ 4 と同様に合成した。さらに、構造（A B T - 1 0）を有するアクリロイル系ターポリマーを、実施例 1 0 と同様に合成した。（A B B - 1）、（A B B - 2）、（A B B - 3）、（A B B - 4）、および（A B T - 1 0）の、包接水和物形成を阻害する能力を特徴付けた。より具体的には、ロッキングセル（すなわち、R C - 5）を用いて、構造（A B B - 1）、（A B B - 2）、（A B B - 3）、（A B B - 4）、および（A B T - 1 0）を有するアクリロイル系コポリマーの、包接水和物形成を阻害する能力を特徴付けた。R C - 5 は、高圧（すなわち、最大 2 0 0 バール）および酸性ガス条件下で動作可能な 5 つのハステロイセル（P S L Systemtechnik GmbH, Osterode am Harz, Germany）を含んでいた。R C - 5 の 5 つのハステロイセルを、エチレングリコールおよび水を含む温度制御浴に浸漬した。動作中、R C - 5 を揺動させて、反応物スラリーの混合を達成した。混合ボールを有するハステロイセルの容量は、約 3 0 m L であった。R C - 5 は、構造（A B B - 1）、（A B B - 2）、（A B B - 3）、（A B B - 4）、および（A B T - 1 0）を有するアクリロイル系コポリマーの有効性を試験するためのシミュレーションされた動作条件下での天然ガス包接水和物の形成を可能にした。WinRCソフトウェアを用いてデータ取得を完了し、5 つのハステロイセルの各々における圧力および温度を時間とともに測定した。

40

【 0 0 9 6】

50

現場でのパイプライン動作条件をシミュレートする典型的な運転では、5つのハステロイセルの各々に、約10mLのアクリロイル系コポリマー配合物を充填した。具体的には、10mLのアクリロイル系コポリマー配合物は、表2に記載されるように、アクリロイル系コポリマー（約0.105g）、溶媒（約0.195gのモノエチレングリコール、すなわちMEG）、およびブライン（約9.7g）を含んでいた。次いで、5つのハステロイセルに、表3に記載されるように、平衡に達するまで1時間にわたって天然ガスを充填した。すなわち、天然ガスを、5つのハステロイセルに、21で約140バールの圧力まで添加した。ブラインは、表2に記載される塩化物アニオン、ナトリウムカチオン、酢酸、ギ酸、および共役塩基の水溶液を含んでいた。

【表2】

10

表2：ブライン

イオン／分子式	一般名	濃度 (mg/L)
Cl^-	塩化物アニオン	607
Na^+	ナトリウムカチオン	393
CH_3COOH	酢酸	500
HCOOH	ギ酸	250

【0097】

20

現場の天然ガスは、現場でのパイプライン動作条件をシミュレートするために、大量のメタン、二酸化炭素、硫化水素、および窒素を含有し、また少量のエタン、プロパン、およびブタンを含有するため、表3に記載される天然ガス組成を用いた。

【表3】

表3：天然ガス組成

分子式	一般名	モル%
CH_4	メタン	79.6
C_2H_6	エタン	1.4
C_3H_8	プロパン	0.2
C_4H_{10}	ブタン	0.1
CO_2	二酸化炭素	9.2
H_2S	硫化水素	2.3
N_2	窒素	7.2

30

【0098】

次いで、この特定の実施例において、5つのハステロイセルの各々に、構造（ABB-1）、（ABB-2）、（ABB-3）、（ABB-4）、および（ABT-10）、ならびに表2のブラインを含む、10mLのアクリロイル系コポリマー配合物を充填した。各アクリロイル系コポリマー構造を別々に試験した。すなわち、2つの異なるアクリロイル系コポリマー構造を単一の試験で一緒に組み合わせなかった。次いで、5つのハステロイセルに、天然ガスを、表3に記載されるように21で約140バールの圧力まで充填した。図4を参照すると、RC-5は、一般に表4に記載されるように、3つの動作段階で温度を変化させるようにプログラムされた。より具体的には、RC-5は、段階1が約0～1500分、段階2が約1500～3000分、段階3が約3000～32000分である3つの動作段階で温度を変化させるようにプログラムされた。

40

【表 4】

表 4：RC-5 のプログラムされた温度段階プログラム 1

段階	開始温度 (°C)	平均ランプ (°C/分)	T ^{s c} (°C/分)	持続期間 (時間)
1	14.6	0.1	4	24~120
2	13	0.1	5.6	24~48
3	8.1	0.08	10.5	2~6

【0099】

10

表 3 の天然ガス組成物中の包接水和物の 3 相平衡温度（即ち、液体、蒸気、および水和物）は、当業者に知られている方法を介して計算した。水和物形成の計算された平衡曲線は、140 バールで約 18.6 の 3 相平衡温度を示した。さらに、液体相、蒸気相、および水和物相の圧力変化は、天然ガス組成の質量バランスを用いることによって説明され、それにより圧力変化は、包接水和物形成に正確に帰せられた。より具体的には、実施形態では、包接水和物の阻害を示すために安定した圧力が決定された様々な過冷却温度での各動作段階の間の圧力を評価することによって、アクリロイル系コポリマーの、包接水和物形成を阻害する能力を評価した。

【0100】

20

構造 (ABB-1)、(ABB-2)、(ABB-3)、(ABB-4)、および (ABT-10) を有するアクリロイル系コポリマーの、包接水和物形成を阻害する能力を、3 つの過冷却温度、約 4.0、約 5.6、および約 10.5 で評価した。構造 (ABB-1)、(ABB-2)、(ABB-3)、(ABB-4)、および (ABT-10) を有するアクリロイル系コポリマーの、包接水和物形成を阻害する能力を、3 つの過冷却温度で評価して、包接水和物形成が起こった誘導期間および温度を決定した。

【0101】

結果、図 5 に示すように、構造 (ABB-1) を有するアクリロイル系コポリマーは、4.0 の第 1 の過冷却温度および 5.6 の第 2 の過冷却温度の両方において包接水和物形成の有効な阻害剤であった。さらに、図 5 に示すように、構造 (ABT-10) を有するアクリロイル系ターポリマーは、第 1 の過冷却温度および第 2 の過冷却温度の両方における包接水和物形成の有効な阻害剤であった。

30

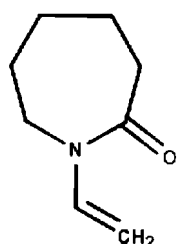
【0102】

実施例 12：アクリロイル系コポリマー (ABB-5)、(ABB-6)、(ABB-7)、および (ABB-8) の特徴付け、ならびにポリビニルカプロラクタムの包接水和物形成の阻害

材料および方法：構造 (ABB-5)、(ABB-6)、(ABB-7)、および (ABB-8) を有するアクリロイル系コポリマーを、実施例 5～8 と同様に合成した。(ABB-5)、(ABB-6)、(ABB-7)、および (ABB-8) の、包接水和物の形成を阻害する能力を、実施例 11 と同様に特徴付けた。ポリビニルカプロラクタム（すなわち、PVcap）は、ABCVa（約 350 mg、1.25 mmol）を、構造 (M4) のモノマー繰り返し単位（約 10.0 g、72 mmol）、

40

【化 66】



(M4)

50

および

およびチオグリコール酸（995 mg、10.8 mmol）を水（約42 mL）中に有する溶液に、N₂下で添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、N₂下、約70℃で磁気攪拌棒を使用して約3時間攪拌した。経過時間後、反応混合物を室温に冷却し、石油エーテル（約3×20 mL）で洗浄し、凍結乾燥させて、PVCapを無色液体として得た（収率：約94%）。得られたPVCapは、室温または60℃でLCSTを示さなかった。

【0103】

結果、図6に示すように、構造（ABB-5）、（ABB-6）、および（ABB-7）を有するアクリロイル系ビポリマーは、4.0℃の第1の過冷却温度で、包接水和物形成の有効な阻害剤であった。さらに、図6にも示されるように、構造（ABB-8）を有するアクリロイル系ビポリマーは、4.0℃の第1の過冷却温度および5.6℃の第2の過冷却温度で、包接水和物形成の有効な阻害剤であった。さらに、構造（ABB-8）を有するアクリロイル系ビポリマーの存在下、10.5℃の第3の過冷却温度で、最小の包接水和物が形成された。PVCapは、いずれの過冷却温度においても包接水和物形成の有効な阻害剤ではなかった。

10

【0104】

実施例13：包接水和物形成のアクリロイル系ビポリマー（ABB-9）および（ABB-15）阻害の特徴付け

材料および方法、構造（ABB-9）を有するアクリロイル系ビポリマーを、実施例9と同様に合成した。その後、構造（ABB-15）を有するアクリロイル系ビポリマーを、実施例15と同様に合成した。（ABB-9）および（ABB-15）の、包接水和物の形成を阻害する能力を、実施例11と同様に特徴付けた。

20

【0105】

結果、図7に示すように、構造（ABB-9）を有するアクリロイル系ビポリマーは、4.0℃の第1の過冷却温度、5.6℃の第2の過冷却温度、および10.5℃の第3の過冷却温度で、包接水和物形成の有効な阻害剤であった。さらに、図7に示すように、構造（ABB-15）を有するアクリロイル系ビポリマーは、4.0℃の第1の過冷却温度および5.6℃の第2の過冷却温度で、包接水和物形成の有効な阻害剤であった。

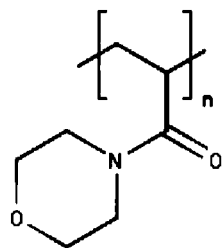
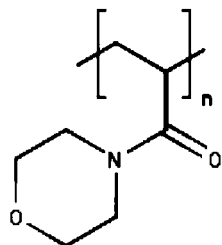
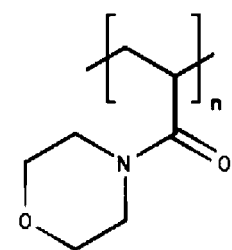
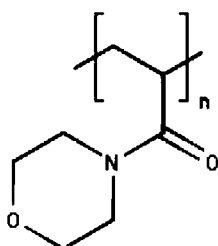
【0106】

30

実施例14：構造（ABH-11）～（ABH-14）を有するアクリロイル系ホモポリマーの、包接水和物形成を阻害する能力の特徴付け

材料および方法、構造（ABH-11）、（ABH-12）、（ABH-13）、および（ABH-14）を有するアクリロイル系ホモポリマー（すなわち、ABH）を合成した。構造（ABH-11）、（ABH-12）、（ABH-13）、および（ABH-14）を有するアクリロイル系ホモポリマーを示す。

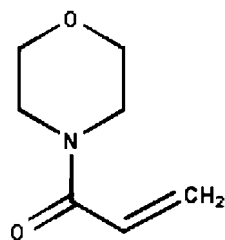
【化 6 7】

(ABH-11) 式中、 $n = 4, 500$ (ABH-12) 式中、 $n = 3, 000$ (ABH-13) 式中、 $n = 6, 000$ (ABH-14) 式中、 $n = 100, 000$

【0107】

具体的には、(ABH-11)は、ABCVA(約0.35g、1.25mmol)を、構造(M1)のモノマー繰り返し単位(約72mmol)、

【化 6 8】



(M1)

および

チオグリコール酸(約0.166g、1.80mmol)を水(約42mL)中に有する溶液に、 N_2 下で添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下で約20分間保持した。反応混合物を、 N_2 下、約63℃で磁気攪拌棒を使用して約24時間加熱した。24時間後、反応混合物を室温に冷却して均質な溶液を得た。次い

10

20

30

40

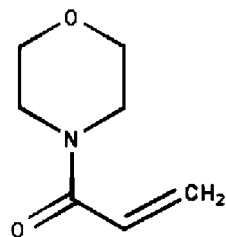
50

で、反応混合物を石油エーテル（約 $3 \times 20 \text{ mL}$ ）で洗浄し、凍結乾燥させて（ABH - 11）（収率：約 96%）を白色粉末として得た。

【0108】

同様に、（ABH - 12）は、ABCVA（約 0.35 g、1.25 mmol）を、構造（M1）のモノマー繰り返し単位（約 72 mmol）、

【化69】



(M1)

10

および

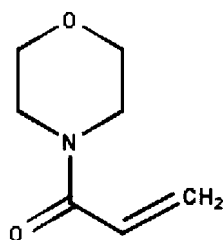
チオグリコール酸（約 334 mg、3.60 mmol）を水（約 42 mL）中に有する溶液に、 N_2 下で添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下で約 20 分間保持した。反応混合物を、 N_2 下、約 63℃ で磁気攪拌棒を使用して約 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却して均質な溶液を得た。次いで、反応混合物を石油エーテル（約 $3 \times 20 \text{ mL}$ ）で洗浄し、凍結乾燥させて、（ABH - 12）（収率：約 94%）を白色粉末として得た。

20

【0109】

同様に、（ABH - 13）は、ABCVA（約 0.35 g、1.25 mmol）を、構造（M1）のモノマー繰り返し単位（約 72 mmol）、

【化70】



(M1)

30

および

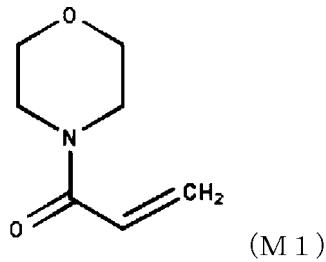
チオグリコール酸（約 111 mg、1.20 mmol）を水（約 42 mL）中に有する溶液に、 N_2 下で添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下で約 20 分間保持した。反応混合物を、 N_2 下、約 63℃ で磁気攪拌棒を使用して約 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却して均質な溶液を得た。次いで、反応混合物を石油エーテル（約 $3 \times 20 \text{ mL}$ ）で洗浄し、凍結乾燥させて、（ABH - 13）（収率：約 95%）を白色粉末として得た。

40

【0110】

（ABH - 14）は、構造（M1）のモノマー繰り返し単位（約 12.0 g、85 mmol）

【化 7 1】



および

水（約 300 mL）中の溶液を、 $K_2S_2O_8$ （約 2 g）を使用して、50 で N_2 下、約 1.5 時間重合することによって合成した。この溶液をアセトン中に滴下し、（ABH-14）（収率：約 100%）を白色ポリマーとして得た。

【0111】

（ABH-11）、（ABH-12）、（ABH-13）、および（ABH-14）の、包接水和物形成を阻害する能力を、実施例 11 と同様に特徴付けた。

【0112】

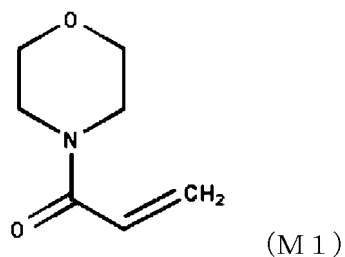
結果、図 8 に示すように、構造（ABH-11）、（ABH-12）、（ABH-13）、および（ABH-14）を有するアクリロイル系ホモポリマーは、いずれの過冷却温度においても包接水和物形成の有効な阻害剤ではなかった。

【0113】

実施例 15：一般式（I）を有するアクリロイル系ビポリマーの合成

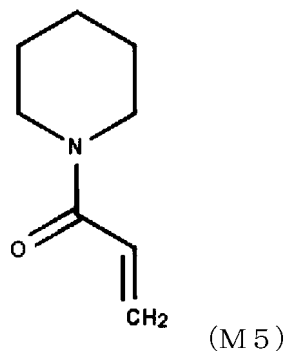
材料および方法： R^1 が、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ であり、 R^2 が、 Q^1 であり、式中、 R^4 が、 $-(CH_2)_5-$ であり、 R^3 が存在せず、 x が約 0.5 であり、 y が約 0.5 であり、 z が 0 である、一般式（I）を有するアクリロイル系ビポリマー（すなわち、ABB）を合成した。具体的には、ABCV A（約 350 ミリグラム、すなわち mg、1.25 mmol）を、構造（M1）のモノマー繰り返し単位（約 36.3 mmol）、

【化 7 2】



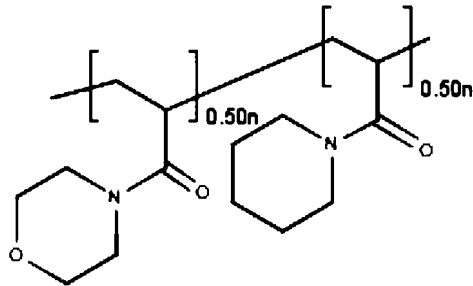
構造（M5）のモノマー繰り返し単位（約 36.3 mmol）、

【化 7 3】



および

チオグリコール酸（約 995 mg、10.8 mmol）を水（約 42 mL）中に有する溶液に添加して反応混合物を形成することによって合成した。反応混合物を、 N_2 下、約 63 で 24 時間加熱した。24 時間後、反応混合物を室温に冷却した。反応混合物を石油エーテル（約 3×20 mL）で洗浄し、凍結乾燥させて、構造（ABB-15）のアクリロイル系ポリマーを【化 74】



(ABB-15)

10

白色産物として得た（収率：約 88 %）。

【0114】

特許請求される主題の趣旨および範囲から逸脱することなく、本開示に記載される実施形態に対して、様々な修正および変更を行うことができることは当業者には明らかであろう。したがって、本開示は、記載される様々な実施形態の修正および変形を網羅することが意図されるが、そのような修正および変形が、添付の特許請求の範囲およびそれらの等価物の範囲内に入ることを条件とする。

20

【0115】

「一般に」、「一般的に」、および「典型的に」のような用語が、特許請求の範囲を限定するように、またはある特定の特徴が特許請求の範囲の構造もしくは機能にとって重大、必須、もしくはさらに重要であることを暗示するように用いられていないことに留意されたい。むしろ、これらの用語は、単に本開示の特定の実施形態において利用されてもされなくてもよい、代替または追加の特徴を強調することを意図したものである。

【0116】

様々な実施形態の記述が、「含む (comprising)」または「含む (including)」という用語を使用する場合、当業者は、いくつかの特定の例において、実施形態が、「本質的に～からなる」または「～からなる」という言語を使用して代替的に記載され得ることをさらに理解するものである。

30

【0117】

別途指示されない限り、本開示および特許請求の範囲において使用される成分の量、反応条件などの特性等を表す数字はすべて、あらゆる場合において「約」という用語によって修飾されるものとして理解されるべきである。したがって、反対に示されない限り、本開示および特許請求の範囲に記載される数値パラメータは、本明細書で開示される主題によって得られることが求められる所望の特性に応じて変化し得る近似値である。

40

【0118】

あたかもそのような数値限定が本開示において明示的に記載されているかのように、本開示を通して与えられる最大限の数値限定はすべて、より小さい数値限定を含むことを理解すべきである。あたかもそのようなより大きな数値限定が本開示において明示的に記載されているかのように、本開示を通して与えられる最小限の数値限定はすべて、より大きな数値限定を含む。あたかもそのようなより狭い数値範囲がすべて本開示において明示的に記載されているかのように、本開示を通して与えられる数値範囲はすべて、そのようなより広い数値範囲内に入るすべてのより狭い数値範囲を含む。

【0119】

別途定義されない限り、本開示で使用されるすべての技術用語および科学用語は、特許

50

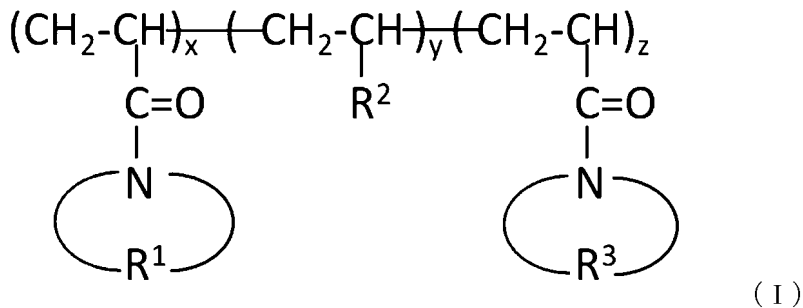
請求される主題が属する当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本開示において使用される用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、限定することを意図するものではない。開示および添付の特許請求の範囲で使用される場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈上別途明示されていない限り、複数形も同様に含むことが意図される。

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

実施形態 1

一般式 (I) を有するコポリマーであって、

【化 7 5】



10

式中、

R^1 および R^3 が、各々独立して、二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 脂肪族基、および二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、ここで、

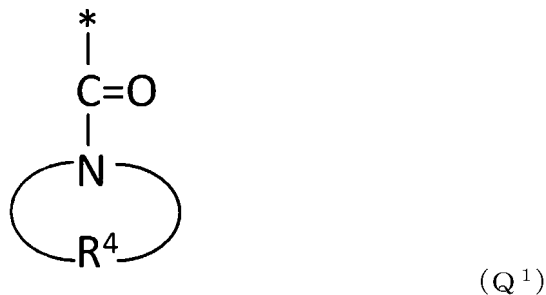
20

R^1 および R^3 の前記二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R^1 または R^3 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

R^2 が、 Q^1 および Q^2 から選択され、

【化 7 6】



30



40

式中、

R^4 および R^5 が、各々独立して、二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 脂肪族基および二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基から選択され、1つ以上の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、

R^4 および R^5 の前記二価 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R^4 または R^5 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

x が、0.1 ~ 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、

50

y が、0.1 ~ 0.9 から選択されるモル分率範囲であり、かつ
z が、0 ~ 0.8 から選択されるモル分率範囲であり、ここで、x、y、および z の
合計が 1 に等しい、コポリマー。

実施形態 2

R¹ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ~ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選
択される、実施形態 1 に記載のコポリマー。

実施形態 3

R¹ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、実施形態 1 または実施形
態 2 に記載のコポリマー。

実施形態 4

R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ~ C₆
直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、実施形態 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のコポリマー
。

実施形態 5

R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基から選択される、実施
形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 6

R⁴ および R⁵ が、1 つ以上の C₁ ~ C₃ 脂肪族基で置換されている、実施形態 1 ~ 5
のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 7

R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基から選択され、
R⁴ および R⁵ が、1 つ以上の C₁ ~ C₃ 脂肪族基で置換されている、実施形態 1 ~ 6
のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 8

R⁴ および R⁵ が、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子で置換されて
いる、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 9

R² が、Q¹ であり、
R⁴ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ~ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選
択される、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 10

R² が、Q² であり、
R⁵ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ~ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選
択される、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 11

R² が、Q¹ であり、
R⁴ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基から選択される、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つ
に記載のコポリマー。

実施形態 12

R² が、Q² であり、
R⁵ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基から選択される、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つ
に記載のコポリマー。

実施形態 13

R² が、Q² であり、
R⁵ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ~ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選
択され、

R⁵ が、独立して O、N、および S から選択される 1 個のヘテロ原子で置換されている
、実施形態 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 14

R³ が、二価 C₄ ~ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ~ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選

10

20

30

40

50

択される、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 15

R^1 が、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選
択され、

R^3 が、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選
択され、

R^4 および R^5 が、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_6$ 直鎖脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_6$
直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、

x が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

y が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

z が、0.25 ~ 0.5 のモル分率範囲である、実施形態 1 に記載のコポリマー。

実施形態 16

x が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

y が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

z が、0.25 ~ 0.5 のモル分率範囲である、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記
載のコポリマー。

実施形態 17

z が、0 より大きいモル分率である、実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載のコポリ
マー。

実施形態 18

x および y が、等モル分率である、実施形態 1 ~ 17 のいずれか 1 つに記載のコポリマ
ー。

実施形態 19

x 、 y 、および z が、等モル分率である、実施形態 1 ~ 18 のいずれか 1 つに記載のコ
ポリマー。

実施形態 20

前記コポリマーの粘度平均分子量が、500 g/mol ~ 1,000,000 g/mol の範囲である、実施形態 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 21

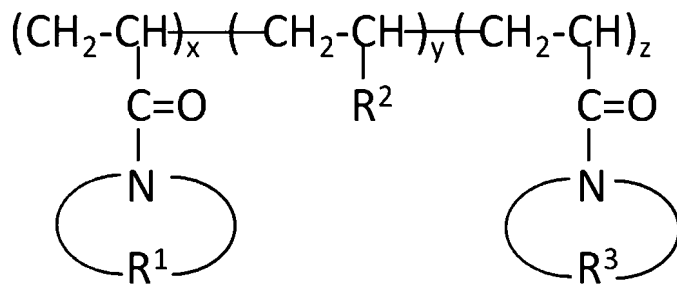
前記コポリマーの前記粘度平均分子量が、500 g/mol ~ 20,000 g/mol の範囲である、実施形態 1 ~ 20 のいずれか 1 つに記載のコポリマー。

実施形態 22

包接水和物を形成することができる流体中の包接水和物の形成を阻害するための方法で
あって、前記方法が、

前記包接水和物を形成するのに適した条件下で、前記流体を、一般式 (I) の少なくと
も 1 つのコポリマーと接触させることを含み、

【化 77】



(I)

式中、

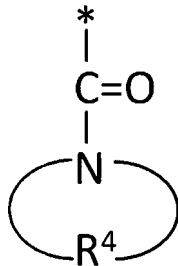
R^1 および R^3 が、各々独立して、二価 $C_4 \sim C_7$ 脂肪族基および二価 $C_4 \sim C_7$ ヘ
テロ脂肪族基から選択され、1 つ以上の $C_1 \sim C_6$ 脂肪族基、独立して O、N、および S
から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、

R¹ および R³ の前記二価 C₄ ~ C₇ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R¹ または R³ 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

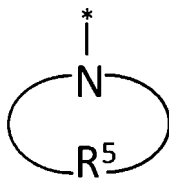
R² が、Q¹ および Q² から選択され、

【化 7 8】



(Q¹)

10



(Q²)

20

ここで、

R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ~ C₇ 脂肪族基および二価 C₄ ~ C₇ ヘテロ脂肪族基から選択され、1 つ以上の C₁ ~ C₆ 脂肪族基、独立して O、N、および S から選択されるヘテロ原子、またはそれらの組み合わせで任意に置換され、

R⁴ および R⁵ の前記二価 C₄ ~ C₇ ヘテロ脂肪族基が、独立して O、N、および S から選択される 1 個または 2 個のヘテロ原子を含み、

R⁴ または R⁵ 中のヘテロ原子の最大数が 2 であり、

x が、0 . 1 ~ 0 . 9 から選択されるモル分率範囲であり、

y が、0 . 1 ~ 0 . 9 から選択されるモル分率範囲であり、かつ

z が、0 ~ 0 . 8 から選択されるモル分率範囲であり、x、y、および z の合計が 1 に等しい、方法。

30

実施形態 2 3

前記流体が、水ホスト分子と、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、二酸化炭素、硫化水素、窒素、またはそれらの組み合わせから選択される天然ガスゲスト分子と、を含む、実施形態 2 2 に記載の方法。

実施形態 2 4

前記流体が、酸性ガスゲスト分子を含む、実施形態 2 2 または実施形態 2 3 に記載の方法。

実施形態 2 5

前記流体が、二酸化炭素、硫化水素、窒素、またはそれらの組み合わせから選択される天然ガスゲスト分子を含む、実施形態 2 2 ~ 2 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

実施形態 2 6

前記流体が、メタン、エタン、プロパン、ブタン、二酸化炭素、硫化水素、および窒素ガスゲスト分子を含む、実施形態 2 2 ~ 2 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

実施形態 2 7

前記包接水和物が、S I 包接水和物、S I I 包接水和物、S H 包接水和物、またはそれらの組み合わせを含み、

前記接触が、前記 S I 包接水和物、前記 S I I 包接水和物、前記 S H 包接水和物、またはそれらの組み合わせの形成を阻害する、実施形態 2 2 ~ 2 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

50

- 実施形態 2 8
前記接触が、0 ～ 4 . 0 の第 1 の過冷却温度で前記包接水和物の形成を阻害する、
実施形態 2 2 ～ 2 7 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 2 9
前記接触が、4 . 0 ～ 1 0 . 0 の第 2 の過冷却温度で前記包接水和物の形成を阻害する、実施形態 2 2 ～ 2 8 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 0
前記接触が、4 0 パール～ 2 0 0 パールの圧力範囲で前記包接水和物の形成を阻害する、実施形態 2 2 ～ 2 9 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 1
前記接触が、7 0 パール～ 1 0 0 パールの圧力範囲で前記包接水和物の形成を阻害する、実施形態 2 2 ～ 3 0 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 2
前記流体を、式 (I) の少なくとも 1 つのコポリマーと、腐食防止剤または溶媒のうちの少なくとも 1 つとを含む組成物と接触させる、実施形態 2 2 ～ 3 1 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 3
前記流体が、ブラインである、実施形態 2 2 ～ 3 2 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 4
R¹ が、二価直鎖 C₄ ～ C₆ 脂肪族基および二価直鎖 C₄ ～ C₆ ヘテロ脂肪族基から選択され、
R² が、Q² であり、
R⁵ が、二価 C₄ ～ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、実施形態 2 2 ～ 3 3 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 5
R¹ が、二価直鎖 C₄ ～ C₆ 脂肪族基および二価直鎖 C₄ ～ C₆ ヘテロ脂肪族基から選択され、
R² が、Q¹ であり、
R⁴ が、二価 C₄ ～ C₅ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₅ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、実施形態 2 2 ～ 3 3 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 6
R¹ が、二価直鎖 C₄ ～ C₆ 脂肪族基および二価直鎖 C₄ ～ C₆ ヘテロ脂肪族基から選択され、
R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ～ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、
x が、0 . 8 のモル分率であり、
y が、0 . 2 のモル分率である、実施形態 2 2 ～ 3 3 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 7
R¹ が、二価 C₄ ～ C₅ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₅ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、実施形態 2 2 ～ 3 6 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 8
R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ～ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択される、実施形態 2 2 ～ 3 3 のいずれか 1 つに記載の方法。
- 実施形態 3 9
R¹ が、二価 C₄ ～ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、
R³ が、二価 C₄ ～ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、
R⁴ および R⁵ が、各々独立して、二価 C₄ ～ C₆ 直鎖脂肪族基および二価 C₄ ～ C₆ 直鎖ヘテロ脂肪族基から選択され、

10

20

30

40

50

x が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、

y が、0.25 ~ 0.75 のモル分率範囲であり、かつ

z が、0 より大きいモル分率である、実施形態 22 ~ 33 のいずれか 1 つに記載の方法

°

実施形態 40

x および y が、等モル分率である、実施形態 22 ~ 39 のいずれか 1 つに記載の方法。

実施形態 41

x、y、および z が、等モル分率である、実施形態 22 ~ 40 のいずれか 1 つに記載の方法。

実施形態 42

前記少なくとも 1 つのコポリマーの前記粘度平均分子量が、500 g/mol ~ 20,000 g/mol の範囲である、実施形態 22 ~ 41 のいずれか 1 つに記載の方法。

実施形態 43

前記流体が、前記少なくとも 1 つのコポリマーとタイインプラットホームで接触される、実施形態 22 ~ 42 のいずれか 1 つに記載の方法。

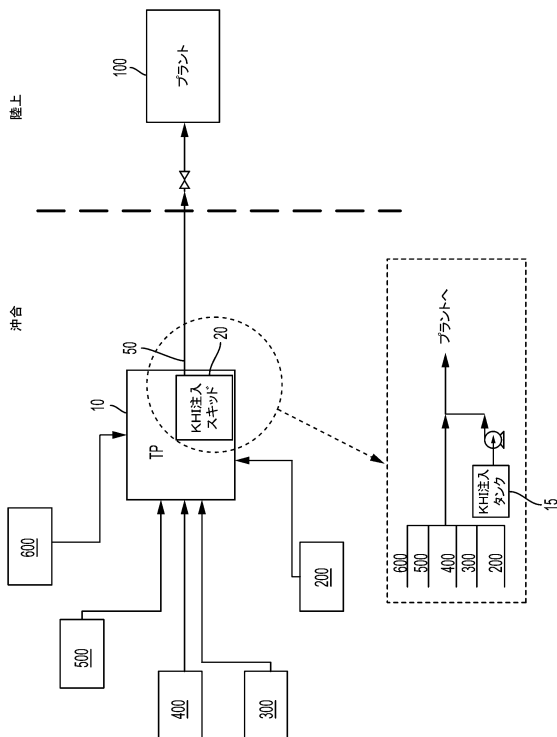
実施形態 44

前記流体が、パイプラインを流れる、実施形態 22 ~ 43 のいずれか 1 つに記載の方法

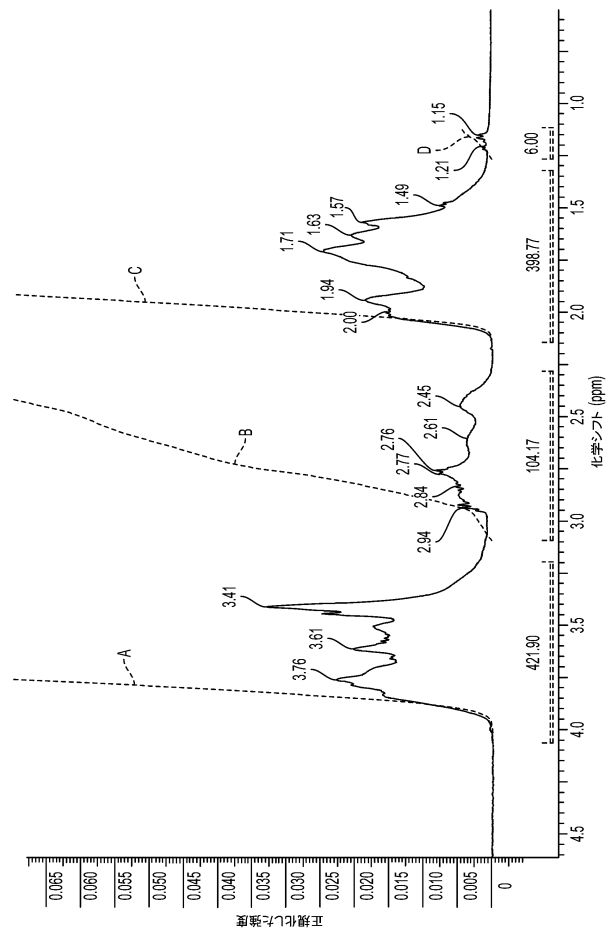
°

10

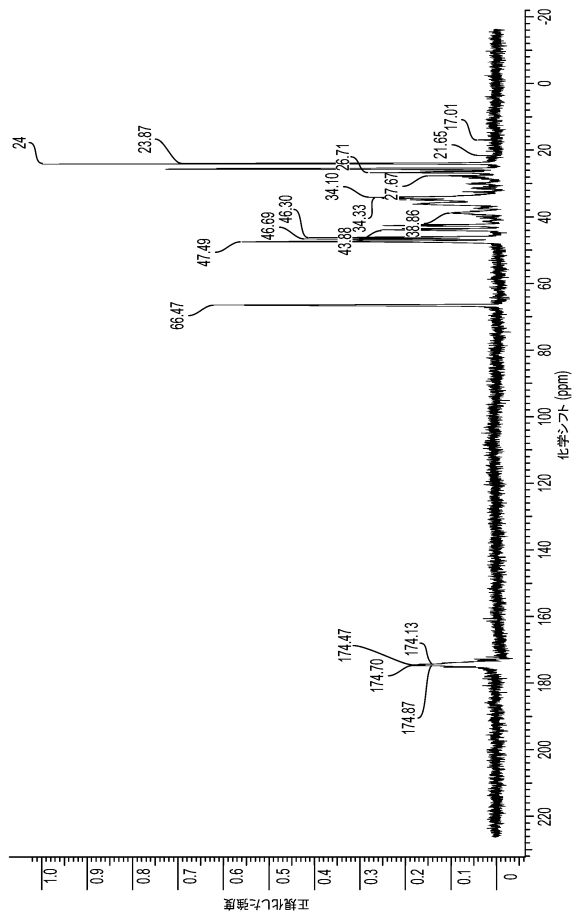
【図 1】



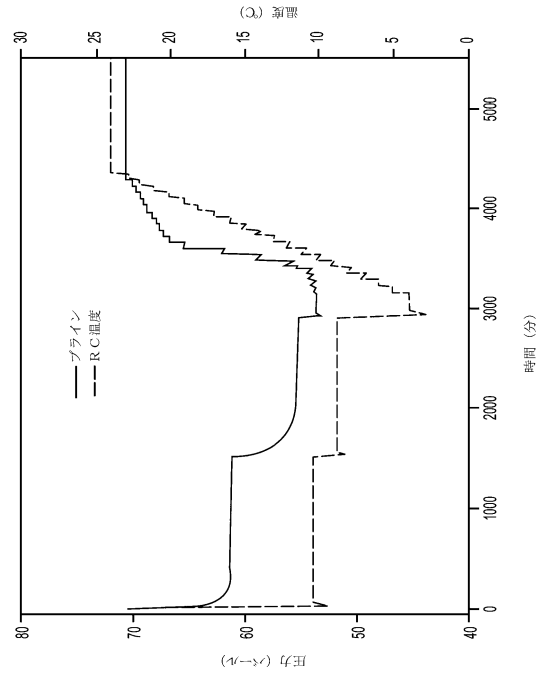
【図 2】



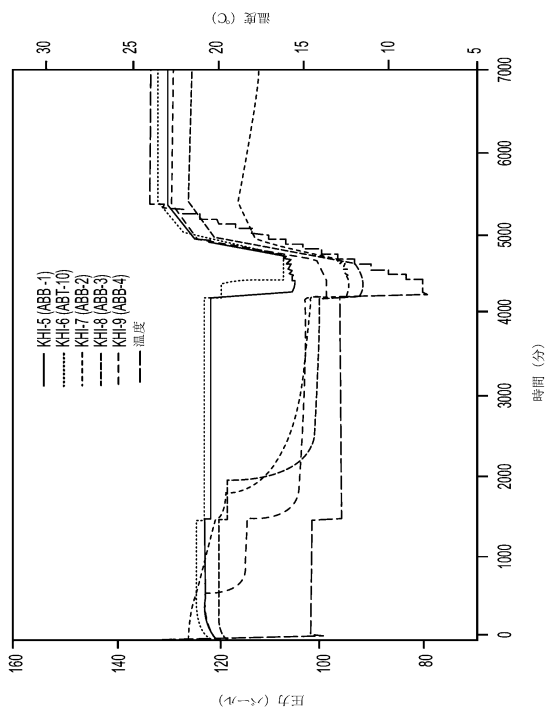
【図 3】



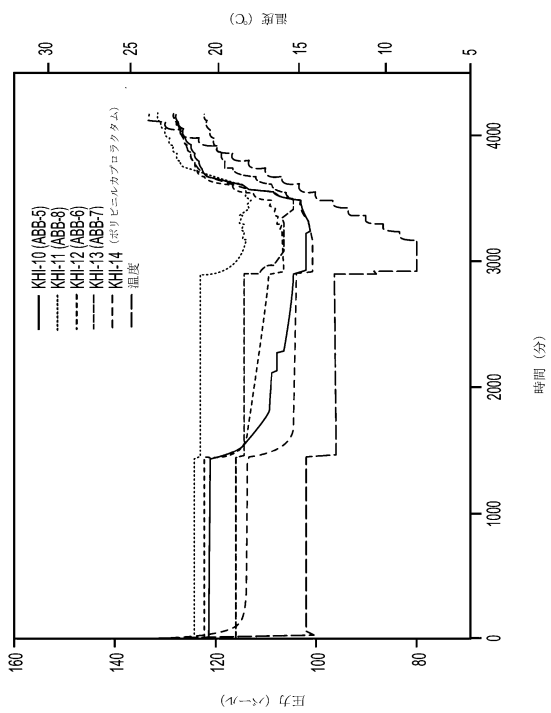
【図 4】



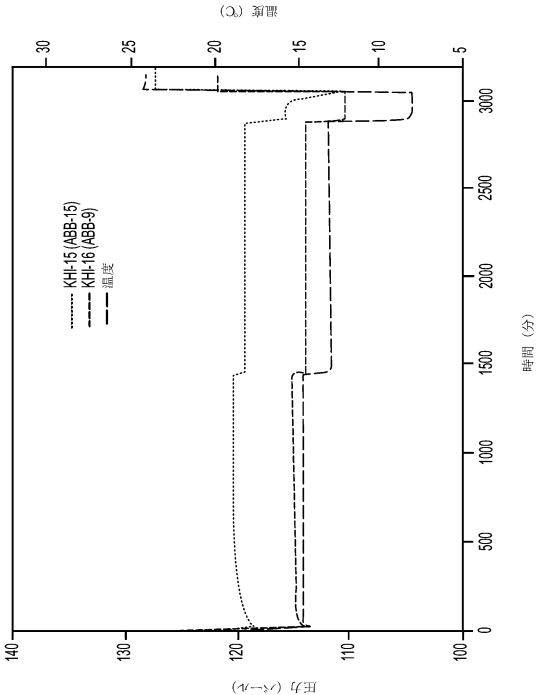
【図 5】



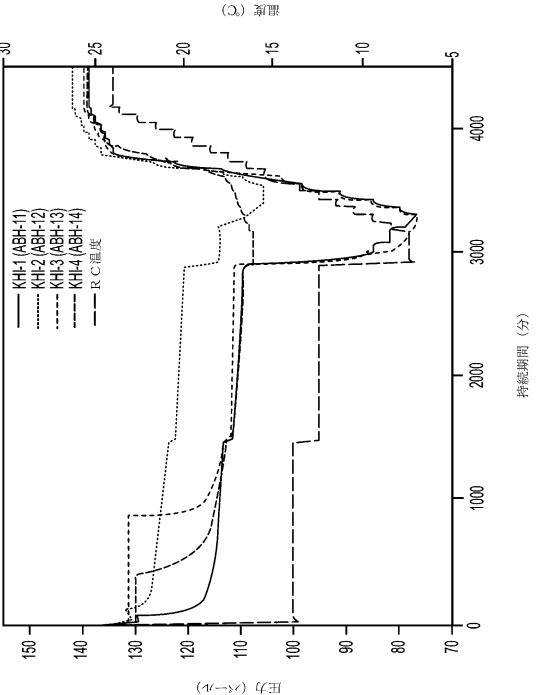
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(74)代理人 100175042

弁理士 高橋 秀明

(72)発明者 エラナニー, モハメド

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - マーリキー, アブドゥラー

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - エイド, マナル

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アル - ダオウス, ムハンマド

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

(72)発明者 アリ, シャイク アスロフ

サウジアラビア国 3 1 2 6 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 6 9 1 ケアオブ キ
ング ファハド ユニバーシティ オブ ペトロリアム アンド ミネラルズ

(72)発明者 マイノウニ, カリード

サウジアラビア国 3 1 3 1 1 ダーラン ポスト オフィス ボックス 5 0 0 0 ケアオブ
サウジ アラビアン オイル カンパニー

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 6 4 2 7 6 (J P , A)

特許第 3 8 5 1 6 8 2 (J P , B 2)

特開 2 0 1 0 - 0 3 2 5 0 4 (J P , A)

特表 2 0 1 0 - 5 2 4 0 4 0 (J P , A)

特表 2 0 1 1 - 5 2 4 9 3 0 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 9 8 6 2 3 (U S , A 1)

国際公開第 2 0 1 7 / 0 3 3 9 8 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 - 2 2 0 / 7 0

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)