

(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
30. April 2020 (30.04.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/084033 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 8/588 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/078971

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2019 (24.10.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18202753.2 26. Oktober 2018 (26.10.2018) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056
Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: LANGLOTZ, Bjoern; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen (DE). ZIMMERMANN, Tobi-

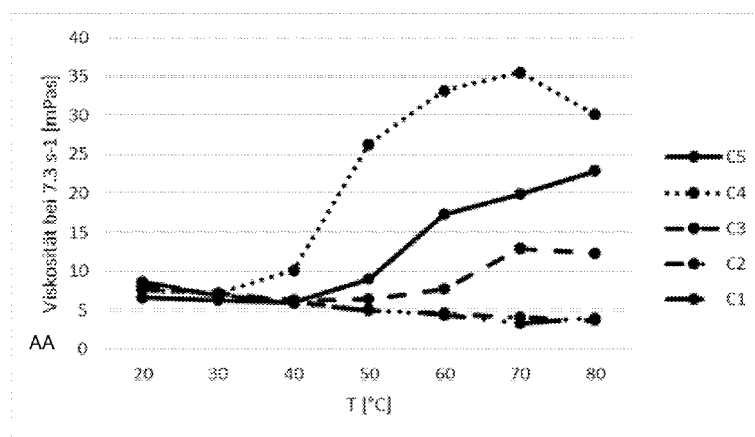
as Joachim; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigsha-
fen (DE). REICHENBACH-KLINKE, Roland; Dr. Al-
bert-Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE). BITTNER,
Christian; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen
(DE). BRODT, Gregor; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056
Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: BÜCHEL, Edwin; Patentanwälte Isenbruck Bösl
Hörschler PartG mbB, Seckenheimer Landstraße 4, 68163
Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: HYDROPHOBICALLY ASSOCIATING COPOLYMERS FOR ENHANCED OIL RECOVERY, COMPRISING
MONOMERS WITH PROPYLENOXY UNITS

(54) Bezeichnung: HYDROPHOB ASSOZIIERENDE COPOLYMERE FÜR DIE TERTIÄRE ERDÖLFÖRDERUNG UMFASSEND
MONOMERE MIT PROPYLENOXY-EINHEITEN



BB

Abb. 1: Brookfield-Viskosität der Copolymere C1 (Vergleich) und C2, C3, C4 und C5
(erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

AA Viscosity at 7.3 s⁻¹ [mPa·s]

BB Fig. 1: Brookfield viscosity of copolymers C1 (comparison) and C2, C3, C4 and C5
(according to the invention) at a copolymer concentration of 1500 ppm.

(57) Abstract: The invention relates to hydrophobically associating monomers, which comprise a copolymerizable, ethylenically un-
saturated group and a polyether structure in block form that consists of a polyethylenoxy block and a polypropylenoxy block. The
invention further relates to a hydrophobically associating copolymer, which contains hydrophobically associating monomers, and to
the use of hydrophobically associating copolymers in enhanced oil recovery.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophob assoziiierende Monomere, welche eine copolymerisierbare,
ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur in Blockform, welche aus einem Polyethylenoxy-Block und einem Poly-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Hydrophob assoziierende Copolymere für die tertiäre Erdölförderung umfassend Monomere mit Propylenoxy-Einheiten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophob assoziierende Monomere, welche eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur in Blockform umfassen, welche aus einem Polyethylenoxy-Block und einem Polypropylenoxy-Block besteht. Die Erfindung betrifft ferner hydrophob assoziierende Copolymere, enthaltend hydrophob assoziierende Monomere, sowie die Verwendung von hydrophob assoziierenden Copolymeren bei der tertiären Erdölförderung.

In natürlichen Erdölvorkommen liegt Erdöl in den Hohlräumen poröser Speichergesteine vor, welche zur Erdoberfläche hin von undurchlässigen Deckschichten abgeschlossen sind. Bei den Hohlräumen kann es sich um sehr feine Hohlräume, Kapillaren, Poren oder dergleichen handeln. Feine Porenhäse können beispielsweise einen Durchmesser von nur circa 1 μm aufweisen. Neben Erdöl, inklusive Anteilen von Erdgas, enthält eine Lagerstätte außerdem mehr oder weniger stark salzhaltiges Wasser.

Bei der Erdölförderung unterscheidet man zwischen primärer, sekundärer und tertiärer Förderung.

Bei der primären Förderung strömt das Erdöl nach dem Anbohren der Lagerstätte aufgrund des Eigendrucks der Lagerstätte von selbst durch das Bohrloch an die Oberfläche. Der Eigendruck kann beispielweise durch in der Lagerstätte vorhandene Gase wie Methan, Ethan oder Propan hervorgerufen werden. Der Eigendruck der Lagerstätte lässt bei Entnahme von Erdöl aber in der Regel relativ schnell nach, so dass mittels der primären Förderung je nach Lagerstättentyp meist nur circa 5 bis 10% der in der Lagerstätte vorhandenen Erdölmenge gefördert werden können. Danach reicht der Eigendruck nicht mehr zur Förderung von Erdöl aus.

Nach der primären Förderung kommt daher üblicherweise die sekundäre Förderung zum Einsatz. Bei der sekundären Förderung werden zusätzlich zu den Bohrlöchern, welche der Förderung des Erdöls dienen, den sogenannten Produktionsbohrungen, weitere Bohrlöcher in die erdölführende Formation gebohrt. Durch diese sogenannten Injektionsbohrungen wird Wasser in die Lagerstätte eingepresst (das sogenannte „Wasserfluten“), um den Druck aufrechtzuerhalten oder wieder zu erhöhen. Durch das Einpressen des Wassers wird das Erdöl durch die Hohlräume in der Formation langsam von der Injektionsbohrung ausgehend in Richtung der Produktionsbohrung gedrückt. Dies funktioniert aber nur so lange, wie die Hohlräume vollständig mit Öl gefüllt sind und das viskosere Öl durch das Wasser vor sich her geschoben wird. Sobald das dünnflüssige Wasser durch Hohlräume durchbricht, strömt es ab diesem Zeitpunkt auf dem Weg des geringsten Widerstandes, also durch den gebildeten Kanal und schiebt nicht mehr das

2

Öl vor sich her. Mittels primärer und sekundärer Förderung sind daher im Regelfalle nur circa 30 bis 35 % der in der Lagerstätte vorhandenen Erdölmenge zu fördern.

Nach den Maßnahmen der sekundären Erdölförderung werden daher auch Maßnahmen der tertiären Erdölförderung, auch bekannt als „Enhanced Oil Recovery (EOR)“, zur weiteren Steigerung der Ölausbeute eingesetzt. Hierzu gehören Verfahren, bei denen man bestimmte Chemikalien, wie Tenside und/oder Polymere als Hilfsmittel zur Ölförderung einsetzt. Eine Übersicht zur tertiären Ölförderung unter Einsatz von Chemikalien findet sich beispielsweise im Artikel von D. G. Kessel, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2 (1989) 81 - 101.

Zu den Techniken der tertiären Erdölförderung gehört das so genannte „Polymerfluten“. Beim Polymerfluten presst man durch die Injektionsbohrungen eine wässrige Lösung eines verdickend wirkenden Polymers in die Erdöllagerstätte ein, wobei die Viskosität der wässrigen Polymerlösung an die Viskosität des Erdöls angepasst ist. Durch das Einpressen der Polymerlösung wird das Erdöl wie beim Wasserfluten durch die genannten Hohlräume in der Formation von der Injektionsbohrung ausgehend in Richtung der Produktionsbohrung gedrückt, und das Erdöl wird über die Produktionsbohrung gefördert. Dadurch, dass die Polymerformulierung aber etwa die gleiche Viskosität aufweist wie das Erdöl, wird die Gefahr verringert, dass die Polymerformulierung ohne Effekt zur Produktionsbohrung durchbricht, und somit erfolgt die Mobilisierung des Erdöls viel gleichmäßiger als bei der Verwendung von dünnflüssigem Wasser. Somit kann zusätzliches Erdöl in der Formation mobilisiert werden. Einzelheiten zum Polymerfluten sowie hierzu geeigneter Polymere sind beispielsweise in „Petroleum, Enhanced Oil Recovery, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Online-Ausgabe, John Wiley & Sons, 2010“ offenbart.

Zum Polymerfluten sind eine Vielzahl verschiedener, verdickend wirkender Polymere vorgeschlagen worden, insbesondere hochmolekulares Polyacrylamid, Copolymere aus Acrylamid und weiteren Comonomeren wie beispielsweise Vinylsulfonsäure oder Acrylsäure. Bei Polyacrylamid kann es sich insbesondere um teilhydrolysiertes Polyacrylamid handeln, bei dem ein Teil der Acrylamideinheiten zu Acrylsäure hydrolysiert ist. Weiterhin können auch natürlich vorkommende Polymere eingesetzt werden, wie beispielsweise Xanthan oder Polyglycosylglucan, wie beispielsweise in US 6,392,596 B1 oder CA 832 277 beschrieben.

Weiterhin ist es bekannt, hydrophob assoziierende Copolymere zum Polymerfluten einzusetzen. Hierunter versteht der Fachmann wasserlösliche Polymere, welche seiten- oder endständig hydrophobe Gruppen aufweisen, wie beispielsweise längere Alkylketten. In wässrigem Medium können derartige hydrophobe Gruppen mit sich selbst oder mit anderen hydrophobe Gruppen aufweisenden Stoffen assoziieren. Hierdurch wird ein assoziatives Netzwerk gebildet, durch das das Medium verdickt wird. Einzelheiten zur Verwendung hydrophob assoziierender Copolymere zur tertiären Erdölförderung sind beispielsweise im Übersichtsartikel von Taylor, K.C. und Nasr-El-Din, H.A. in J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280 beschrieben.

- WO 2010/133527 offenbart wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymere. Die beschriebenen Copolymere umfassen hydrophile, monoethylenisch ungesättigte Monomere wie beispielsweise Acrylamid sowie monoethylenisch ungesättigte hydrophob assoziierende Monomere. Die monoethylenisch ungesättigten hydrophob assoziierenden Monomere umfassen
- 5 hierbei copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur in Blockform auf, wobei die Polyetherstruktur einen Polyethylenoxyblock und einen hydrophoben Polyalkylenoxyblock, enthaltend Butylenoxy- oder Pentylenoxyeinheiten, sowie gegebenenfalls einen terminalen Polyethylenoxyblock, umfasst. Derartige hydrophob assoziierende Monomere werden bevorzugt durch basenkatalysierte Alkoxylierung eines Hydroxybutylvinylethers mit
- 10 Ethylenoxid und einem weiteren Alkylenoxid, bevorzugt Pentylenoxid, hergestellt. Die beschriebenen Copolymere können im Bereich der Bauchemie sowie der tertiären Erdölförderung zum Verdicken wässriger Phasen verwendet werden. Dabei können die Copolymere alleine oder gemeinsam mit Tensiden zu einem verdickenden System formuliert werden.
- 15 WO2011/015520 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen hydrophob assoziierender Copolymere durch Polymerisation wasserlöslicher, monoethylenisch ungesättigter oberflächenaktiver Monomere sowie monoethylenisch ungesättigten hydrophilen Monomeren in Gegenwart von nicht-polymerisierbaren Tensiden und die Verwendung derartiger Copolymere zum Polymerfluten. Hierbei werden monoethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt, welche neben einer
- 20 ethylenisch ungesättigte Gruppe einen Polyethylenoxyblock und einen hydrophoben Polyalkylenoxyblock, enthaltend Alkylenoxyeinheiten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, aufweisen.
- WO 2012/069438 beschreibt ein Verfahren zur Erdölförderung unter Verwendung einer wässrigen Formulierung. Diese enthält ein wasserlösliches, hydrophob assoziierendes Copolymer
- 25 sowie 0,005 bis 1 Gew.-% eines Tensids, welche zur Erhöhung der Viskosität der Formulierung dient. Die beschriebenen Copolymere enthalten hydrophob assoziierende Monomere, welche bevorzugt durch basenkatalysierte Alkoxylierung eines Hydroxybutylvinylethers zunächst mit Ethylenoxid und einem weiteren Alkylenoxid, bevorzugt Pentylenoxid, hergestellt werden.
- 30 In CN 102146159 A wird ein Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylether-Monomers beschrieben, wobei das Polyether-Monomer die allgemeine Formel $H_2C=C(R^2)-O-R^1-O-(C_aH_{2a}O)_n-(C_bH_{2b}O)_m-H$ aufweist, wobei a und b ganze Zahlen von 2 bis 4 sind, a ungleich b ist und R^1 eine C_1 - C_8 -Alkylengruppe ist. Die in dem Dokument beschriebenen Monomere weisen einen Polyalkylenoxyblock auf, welcher aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid
- 35 aufgebaut ist. Die Alkoxylierung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 160 °C und unter Zugabe eines alkyischen Katalysators, beispielsweise Kaliummethanolat, durchgeführt.
- 40 WO2014/095608 A2 und WO 2014/095621 A1 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von hydrophob assoziierenden Monomeren sowie daraus hergestellte wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymere. Die hydrophob assoziierenden Monomere weisen eine copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur in Blockform auf, wobei die Polyetherstruktur einen Polyethylenoxyblock und einen hydrophoben Polyalkylenoxyblock,

enthaltend Butylenoxy- oder Pentylenoxyeinheiten, sowie gegebenenfalls einen terminalen Polyethylenoxyblock, umfasst. Die Herstellung der hydrophob assoziierenden Monomere erfolgt in einem mehrstufigen, basenkatalysierten Verfahren, wobei bei der Alkoxylierung mit Butylenoxid oder Pentylenoxid eine kritische Konzentration an Kaliumionen nicht überschritten wird.

5

In WO 2015/086468 A1 wird ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung unter Verwendung von wasserlöslichen hydrophob assoziierenden Copolymeren beschrieben, welche mindestens Acrylamid und/oder Derivate davon sowie eine Mischung zweier amphiphiler Makromonomere umfasst. Die amphiphilen Makromonomere weisen eine ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur in Blockform auf, wobei die Polyetherstruktur des ersten Makromonomeres einen Polyethylenoxyblock und einen hydrophoben Polyalkylenoxyblock, enthaltend Alkylenoxyeinheiten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweisen und das zweite Makromonomer zusätzliche Blöcke, umfassend Polyalkylenoxyeinheiten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen sowie einen terminalen Ethylenoxyblock aufweisen. Die Herstellung der amphiphilen Monomere erfolgt bevorzugt in einem mehrstufigen, basenkatalysierten Verfahren wie in WO2014/095608 A2 und WO 2014/095621 A1 beschrieben.

10

15

20

EP 1069139 beschreibt Monomere umfassend eine ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur, welche bevorzugt einen Propylenoxyblock, einen Ethylenoxyblock und wieder einen Propylenoxyblock aufweist, wobei der erste Propylenoxyblock 2 bis 35 Propylenoxy-Einheiten, der Ethylenoxyblock 10 bis 45 Ethylenoxy-Einheiten und der zweite Propylenoxyblock 8 bis 35 Propylenoxy-Einheiten umfasst.

25

In WO 2013/017328 A1 werden assoziative Monomere enthaltend eine ethylenisch ungesättigte Gruppe sowie eine Polyetherstruktur beschrieben, wobei die Polyetherstruktur Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten, beispielsweise 20 Ethylenoxy- und 20 Propylenoxy-Einheiten aufweisen.

30

WO 93/06142 A1 beschreibt Blockcopolymerisate, welche durch die Alkoxylierung von Hydroxyalkylvinylether zunächst mit Ethylenoxid und anschließend Propylenoxid erhältlich sind.

35

WO 2009/052864 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen, wobei eine ungesättigte Starterverbindung mit mindestens einem aktiven Wasserstoff Atom pro Molekül in einer mindestens zweistufigen, basenkatalysierten Verfahren mit Ethylenoxid oder Propylenoxid alkoxyliert wird.

40

WO 2010/076093 A2 bezieht sich auf Copolymere, welche eine Isoprenolpolyetherderivat-Struktureinheit α , eine Vinyloxypolyetherderivat-Struktureinheit β und eine Säure-Struktureinheit γ aufweisen, wobei die Struktureinheiten α und β Alkylenoxyeinheiten mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen aufweisen.

EP 23737813 B1 beschreibt Copolymere aus einem (Meth)Acrylsäuremonomer und einem Makromonomer, umfassend eine ethylenisch ungesättigten funktionelle Gruppe, welche mit

Ethylenoxy- und Propylenoxyeinheiten alkoxyliert ist, wobei die Alkylenoxyeinheiten bevorzugt statistisch verteilt sind.

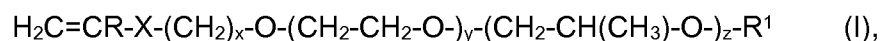
Die bekannten hydrophob assoziierenden Butylenoxy- (BuO-) oder Pentylenoxy-(PeO-)-

- 5 Einheiten umfassenden Monomere weisen mehrere Nachteile auf. So sind zum einen Butylenoxid und Pentylenoxid bei wenigen Herstellern und somit auch nur an wenigen Standorten verfügbar. Ferner weisen BuO- oder PeO-haltige Monomere einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt auf. Beispielsweise liegt der Schmelzpunkt von HBVE-24,5 EO -16 BuO – 3,5 EO bei 20 bis 21°C. Dies führt insbesondere nachts und im Winter zu Problemen bei der Hand-
- 10 habung und dem Transport in nicht beheizten Systemen bzw. Tanks.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neue hydrophob assoziierendes Monomere bereitzustellen, welche zu hydrophob assoziierenden Copolymeren mit guten Eigenschaften, insbesondere bei der tertiären Erdölförderung, umgesetzt werden können, wobei die oben beschriebenen

15 Nachteile umgangen werden können.

Dementsprechend wurde ein Monomer (a) der allgemeinen Formel (I)



- 20 gefunden, wobei die Einheiten $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y$ und $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z$ in Blockstruktur in der in Formel (I) dargestellten Reihenfolge angeordnet sind,

und wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

- 25
- X ist eine Einfachbindung, -O-, -C(O)-O- oder -C(O)-NH-;
 - R ist H oder Methyl;
 - R¹ ist H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 - x ist eine Zahl von 0 bis 6,
 - 30 y ist eine Zahl von 20 bis 30,
 - z ist eine Zahl von 35 bis 125,

unter der Maßgabe, dass X für eine Einfachbindung steht, wenn x = 0.

- 35 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine hydrophob assoziierendes Copolymer (A), umfassend mindestens ein hydrophob assoziierendes Monomer (a) der allgemeinen Formel (I), sowie ein von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomers (b), wobei es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b1), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylamid, N-
- 40 Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid handelt enthaltend.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten, insbesondere bei der tertiären Erdölförderung.

- 5 Es wurde gefunden, dass die hydrophob assoziierenden Copolymere umfassend Monomer (a) der Formel (I) gute Anwendungseigenschaften, insbesondere bei der tertiären Erdölförderung, aufweisen. Insbesondere wurde gefunden, dass die Copolymer ein günstiges temeprratur-verdickendes Verhalten aufweisen.

10 Monomere (a)

Das mindestens eine hydrophob assoziierende Monomer (a) der allgemeinen Formel (I) umfasst neben der ethylenisch ungesättigten Gruppe eine hydrophobe Gruppe, welche nach der Polymerisation für das hydrophobe Assoziieren des gebildeten Copolymers verantwortlich ist.

- 15 Bevorzugt umfasst es weiterhin hydrophile Molekülteile, die dem Monomer eine gewisse Wasserlöslichkeit verleihen.

- Bei den Monomeren (a) der Formel (I) ist eine ethylenische Gruppe $H_2C=C(R)-$ über eine verknüpfende Gruppe $-X-(CH_2)_x-O-$ mit einem Polyalkylenoxyrest mit Blockstruktur $-(CH_2-CH-O)_y-(CH_2-CH(CH_3)-O)_z-R^1$ verbunden, wobei die Blöcke $-(CH_2-CH-O)_y$ und $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_z$ in der in Formel (I) dargestellten Reihenfolge angeordnet sind. Der Polyalkylenoxyrest weist entweder eine terminale OH-Gruppe oder eine terminale Ethergruppe OR^1 auf.

- 25 In den oben genannten Formeln steht R für H oder Methyl, bevorzugt für H.

X steht für eine Einfachbindung, für $-O-$, $-C(O)-O-$ oder $C(O)-NH-$, bevorzugt für $-O-$. Bei X handelt es demnach um eine Ethergruppe $-O-$, eine Estergruppe $-C(O)O-$ oder um eine Amidgruppe $-C(O)-NH-$, bevorzugt um eine Ethergruppe $-O-$.

- 30 R^1 steht für H oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für H, Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt für H oder Methyl und ganz besonders bevorzugt für H.

- In der obigen Formel steht x für eine Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4, besonders bevorzugt für 4. Bei der $(CH_2)_x$ -Gruppe kann es sich um geradkettige oder, wenn x für eine natürliche Zahl von 3 bis 6 steht, auch verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen handeln. Bevorzugt handelt es sich bei der Gruppe $-(CH_2)_x-$ um lineare aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen. Bei der Gruppe $-(CH_2)_x-$ handelt es sich damit bevorzugt um eine zweiwertige, verknüpfende Methylen- ($-CH_2-$), Ethylen- ($-CH_2-CH_2-$), Propylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), Butylen- ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$), Pentylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$) oder Hexylen-Gruppe ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$), bevorzugt um eine Butylengruppe.

Die Monomere (a) gemäß der Formel (I) weisen weiterhin einen Polyalkylenoxyrest auf, der aus den Einheiten $-(CH_2-CH-O)_y$ und $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_z$ besteht, wobei die Einheiten in Blockstruktur in der in Formel (I) dargestellten Reihenfolge angeordnet sind. Der Übergang zwischen den beiden Blöcken kann abrupt oder auch kontinuierlich erfolgen.

5

Bei einem kontinuierlichen Übergang befindet sich zwischen den beiden Blöcken noch eine Übergangzone, welche Monomere beider Blöcke umfasst. Wenn man die Blockgrenze auf die Mitte der Übergangzone festlegt, kann dementsprechend der erste Block $-(CH_2-CH_2-O)_y$ noch geringe Mengen an Einheiten $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ und der zweite Block $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_z$ geringe Mengen an Einheiten $-CH_2-CH_2-O-$ aufweisen, wobei diese Einheiten aber nicht statistisch über den Block verteilt sind, sondern in der genannten Übergangszone angeordnet sind.

10

15

Im Block $-(CH_2-CH_2-O)_k-$ handelt es sich also um einen Polyethylenoxy-Block, der optional noch gewisse Anteile Propylenoxy-Einheiten aufweisen kann, bevorzugt um einen reinen Polyethylenoxy-Block.

Bei der Anzahl der Ethylenoxy-Einheiten y handelt es sich um eine Zahl von 20 bis 30, bevorzugt 22 bis 28, und besonders bevorzugt 23 bis 26.

20

Bei dem zweiten Block $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_z-$ handelt es sich um einen Block, der im Wesentlichen aus Propylenoxy-Einheiten besteht.

Bei der Anzahl der Propylenoxy-Einheiten z handelt es sich um eine Zahl von 35 bis 125, bevorzugt 40 bis 100, bevorzugt 55 bis 95, besonders bevorzugt 70 bis 90, ganz besonders bevorzugt 80.

25

Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkoxylate ist klar, dass es sich bei den Definitionen von y und z um die Definition jeweils eines einzelnen Monomers (a) der Formel (I) handelt. Im Falle des Vorliegens von Mischungen mehrerer Monomere (a) der Formel (I) beziehungsweise Formulierungen, die mehrere Monomere (a) der allgemeinen Formel (I) umfassen, handelt es sich bei den Zahlen y und z um Mittelwerte über alle Moleküle der Monomere, da bei der Alkoxylierung von Alkohol mit Alkylenoxiden jeweils eine gewisse Verteilung von Kettenlängen erhalten wird.

30

35

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Monomer (a), wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

X ist $-O-$;

R ist H oder Methyl;

40

R¹ ist H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

x ist 2 bis 6;

y ist eine Zahl von 20 bis 30;

z ist eine Zahl von 40 bis 100.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Monomer (a), wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

- 5 X ist -O-;
 R ist H oder Methyl;
 R¹ ist H oder Methyl
 x ist 4;
 y ist eine Zahl von 20 bis 30;
 10 z ist eine Zahl von 55 bis 95.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Monomer (a), wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

- 15 X ist -O-;
 R ist H;
 R¹ ist H
 x ist 4;
 y ist eine Zahl von 23 bis 26;
 20 z ist eine Zahl von 70 bis 90.

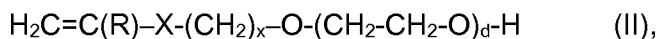
Bei den Monomeren (a) der Formel (I) ist also eine terminale, monoethylenische Gruppe mit einer Polyalkylenoxy-Gruppe mit Blockstruktur verknüpft, und zwar zunächst mit einem hydro-
 25 philen, Polyethylenoxy-Einheiten aufweisenden, bevorzugt aus Polyethylenoxy-Einheiten bestehenden Block und dieser wiederum mit einem zweiten terminalen, hydrophoben Block, welcher aus Propylenoxy-Einheiten aufgebaut ist. Der zweite Block weist eine terminale -OR¹-Gruppe, insbesondere eine OH-Gruppe auf.

30 Der terminale Block $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_z$ ist für das hydrophobe Assoziieren der unter Verwendung der Monomere (a) hergestellten Copolymere verantwortlich. Verethern der OH-Endgruppe ist eine Option, welche vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Copoly-
 35 mers gewählt werden kann. Eine terminale Kohlenwasserstoffgruppe ist für das hydrophobe Assoziieren aber nicht erforderlich, sondern das hydrophobe Assoziieren funktioniert auch bei einer terminalen OH-Gruppe.

Herstellung der Monomere (a) der Formel (I)

40 Zur Herstellung der Monomere (a) geht man von geeigneten monoethylenisch ungesättigten Alkoholen A1 der allgemeinen Formel (II) aus, welche anschließend in einem zweistufigen Prozess zunächst ethoxyliert (Schritt a)), und anschließend propoxyliert werden (Schritt b)), so dass die erwähnte Blockstruktur erhalten wird. Man erhält Monomere (a) der Formel (I) mit R¹ = H. Diese können optional in einem weiteren Verfahrensschritt (Schritt c)) verethert werden.

Die Art der zu verwendenden ethylenisch ungesättigten Alkohole A1 der allgemeinen Formel (II)



5

wobei die Reste R, R¹, X und der Index x die oben genannte Bedeutung haben und

d ist eine Zahl von 0 bis 5;

10

unter der Maßgabe dass X für eine Einfachbindung steht, wenn x = 0,

richtet sich hierbei insbesondere nach der Bedeutung der Gruppe $-\text{X}-(\text{CH}_2)_x-$ in dem gewünschten Monomeren (a) der Formel (I).

15 Sofern X für eine Einfachbindung und x für 0 steht, geht man von Alkoholen A1 aus, wobei d für eine Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 oder 2 steht. Beispiele derartiger Alkohole umfassen Diethylenglykolvinylother $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder Dipropylenglykolvinylother $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$, bevorzugt ist Diethylenglykolvinylother.

20 Zur Herstellung von Monomeren (a), bei denen x eine Zahl von 1 bis 6 ist, können Alkohole A1 der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

R ist H oder Methyl;

25 X ist eine Einfachbindung, -O-, -C(O)-O- oder -C(O)-NH-;

x ist eine Zahl von 1 bis 6,

d ist eine Zahl von 0 bis 5

30 Im Einzelnen geht man zur Herstellung der Monomere mit der Gruppe $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-(\text{CH}_2)_x-$ (d.h. X steht für eine Einfachbindung) bevorzugt von Alkoholen der Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, insbesondere $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ oder Alkoholen der Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_d-\text{H}$ aus (d=1-5). Beispiele bevorzugter Alkohole umfassen Allylalkohol $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ oder Isoprenol $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

35 Zur Herstellung der Monomere mit verknüpfender Gruppe $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-$ geht man von Vinylothern der Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, bevorzugt $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ aus. Besonders bevorzugt kann ω -Hydroxybutylvinylother $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ eingesetzt werden.

40 Zur Herstellung der Monomere mit verknüpfender Gruppe $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-$ geht man von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, bevorzugt $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ aus. Beispiele bevorzugter Hydroxyalkyl(meth)acrylate umfassen

10

Hydroxyethyl(meth)acrylat $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ sowie Hydroxybutyl(meth)acrylat $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$.

5 Wird bei der Umsetzung in Schritt a) ein Alkohol A1 der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, wobei d für eine Zahl von 1 bis 5 steht, d.h. ein bereits Ethylenoxy-Einheiten enthaltender Alkohol, wird die Menge an Ethylenoxid in Schritt a) so angepasst, dass ein ethoxylierter Alkohol A2 erhalten wird, welcher die gewünschte Anzahl an Ethylenoxy-Einheiten aufweist.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein ethylenisch ungesättigter Alkohol A1 der allgemeinen Formel (II) eingesetzt, wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

R ist H oder Methyl;
X ist -O-,
15 x ist eine Zahl von 2 bis 6,
d ist 0.

Besonders bevorzugt haben die Reste und Indices in der Formel (II) die folgenden Bedeutungen:

20 R ist H;
X ist -O-,
x ist 4,
d ist 0.

25 Besonders bevorzugt wird dementsprechend ein Alkohol der Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ eingesetzt.

30 Die genannten Ausgangsverbindungen werden alkoxyliert, und zwar in einem zweistufigen Prozess zunächst in einem ersten Schritt S1 mit Ethylenoxid, und in einem zweiten Schritt S2 mit Propylenoxid.

35 Die Durchführung einer Alkoxylierung einschließlich der Herstellung von Blockcopolymeren aus verschiedenen Alkylenoxiden ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Es ist dem Fachmann ebenfalls bekannt, dass man durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Wahl des Katalysators, die Molekulargewichtsverteilung der Alkoxylate sowie die Orientierung von Alkylenoxy-Einheiten in einer Polyetherkette beeinflussen kann.

40 Die Alkoxylate können beispielsweise durch basenkatalysierte Alkoxylierung hergestellt werden. Dazu kann der als Ausgangsmaterial verwendete Alkohol in einem Druckreaktor mit Alkalihydroxiden, bevorzugt Kaliumhydroxid oder mit Alkalialkoholaten wie beispielsweise Natrium-methylat versetzt werden. Durch verminderten Druck (beispielsweise weniger als 100 mbar) und/oder Erhöhung der Temperatur (30 bis 150°C) kann noch in der Mischung vorhandenes

Wasser abgezogen werden. Der Alkohol liegt danach als das entsprechende Alkoholat vor. Anschließend wird mit Inertgas (zum Beispiel Stickstoff) inertisiert und in einem ersten Schritt S1 Ethylenoxid bei Temperaturen von 60 bis 180°C, bevorzugt 130 bis 150°C schrittweise zugegeben. Die Zugabe erfolgt typischerweise innerhalb von 2 bis 5 Stunden, ohne dass die Erfindung
5 darauf beschränkt sein soll. Nach Beendigung der Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise nachreagieren, beispielsweise für 0,5 bis 1 Stunden. In einem zweiten Schritt S2 dosiert man anschließend Propylenoxid schrittweise zu. Die Reaktionstemperatur in der zweiten Stufe S2 kann beibehalten werden oder auch verändert werden. Bewährt hat sich eine um circa 10 bis 25°C niedrigere Reaktionstemperatur als in der ersten Stufe.

Die Alkoxylierung kann auch mittels Techniken vorgenommen werden, welche zu engeren Molekulargewichtsverteilungen führen als bei der basenkatalysierten Synthese. Hierzu können als Katalysator beispielsweise Doppelhydroxidtone wie in DE 43 25 237 A1 beschrieben eingesetzt werden. Die Alkoxylierung kann besonders bevorzugt unter Verwendung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalysatoren) erfolgen. Geeignete DMC-Katalysatoren sind beispielsweise in der DE 102 43 361 A1, insbesondere den Abschnitten [0029] bis [0041] sowie der darin zitierten Literatur offenbart. Beispielsweise können Katalysatoren vom Zn-Co-Typ eingesetzt werden. Zur Durchführung der Reaktion kann der als Ausgangsmaterial verwendete Alkohol mit dem Katalysator versetzt werden, die Mischung wie oben beschrieben entwässert
10 und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Üblicherweise werden nicht mehr als 250 ppm Katalysator bezüglich der Mischung eingesetzt; der Katalysator kann aufgrund dieser geringen Menge im Produkt verbleiben.

Die Alkoxylierung kann weiterhin auch säurekatalysiert vorgenommen werden. Bei den Säuren kann es sich um Brönstedt- oder Lewissäuren handeln. Zur Durchführung der Reaktion kann der als Ausgangsmaterial verwendete Alkohol mit dem Katalysator versetzt, die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Am Ende der Reaktion kann der saure Katalysator durch Zugabe einer Base, beispielsweise KOH (Kaliumhydroxid) oder NaOH (Natriumhydroxid) neutralisiert und bei Bedarf abfiltriert werden.
25 30

Für den Fachmann auf dem Gebiet der Polyalkylenoxide ist klar, dass die Orientierung der Kohlenwasserstoffreste CH_3 in den Propylenoxy-Einheiten z von den Bedingungen der Alkoxylierung abhängen kann, beispielsweise von dem zur Alkoxylierung gewählten Katalysator. Die Alkylenoxidgruppen können also sowohl in der Orientierung $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})$ oder auch in inverser Orientierung $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})-$ in das Monomer (a) eingebaut werden. Die Darstellung in Formel (I) soll daher nicht als auf eine bestimmte Orientierung der CH_3 -Gruppe beschränkt angesehen werden. Typischerweise beträgt das Verhältnis von Einheiten in der Orientierung $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})$ zu den Einheiten in inverser Orientierung $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})-$ 95 :
35 40 5.

Sofern die terminale OH-Gruppe der Monomere (a) der Formel (I) (das heißt $\text{R}^1 = \text{H}$) verethert werden soll, kann dies mit dem Fachmann prinzipiell bekannten, üblichen Alkylierungsmitteln

12

erfolgen, beispielsweise mit Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Bevorzugt erfolgt die Veretherung mit einer Verbindung der Formel R^1-X' , wobei R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X' eine Abgangsgruppe, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, $-O-SO_2-CH_3$ (Mesylat), $-O-SO_2-CF_3$ (Triflat) oder $-O-SO_2-OR^5$ ist. Das Verethern ist nur eine Option, welche vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Copolymer ausgewählt werden kann.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man die Monomere (A1) der Formel (I) mittels des nachfolgend geschilderten, besonders bevorzugten Verfahrens herstellen.

Hierbei wird Schritt S1 unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K1 enthaltend KOMe (Kaliummethanolat) und/oder NaOMe (Natriummethanolat) durchgeführt.

Schritt S2 wird unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K2 vorgenommen, wobei die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt S2 kleiner oder gleich 0,9 mol%, bevorzugt kleiner 0,9 mol%, bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,9 mol%, insbesondere bevorzugt von 0,01 bis 0,5 mol%, bezogen auf den eingesetzten Alkohol $H_2C=C(R^1)-R^2-O-(CH_2-CH(R^3)-O)_k-H$ (Ia) beträgt und wobei die Umsetzung in Schritt S2 bei einer Temperatur von kleiner oder gleich 135 °C, bevorzugt von kleiner 135 °C, besonders bevorzugt von kleiner oder gleich 130 °C, beispielsweise von 120 °C bis 130 °C durchgeführt wird, wobei das Monomer (A1) der Formel (I) mit $R = H$ erhalten wird.

Dieses Verfahren ist in WO2014/095608 A2 und WO 2014/095621 A1 offenbart.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Herstellung der Monomere (a) der allgemeinen Formel (I) wie nachfolgend beschrieben.

Bevorzugt umfasst Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Umsetzung eines monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 der Formel (II) mit Ethylenoxid unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K1, wobei ein alkoxylierter Alkohol A2 erhalten wird.

Bei dem alkalischen Katalysator K1 handelt es sich um Alkalimetallhydroxide und/oder Alkalimetallalkoholate.

Bei dem alkalischen Katalysator K1 handelt es sich bevorzugt um KOMe (Kaliummethanolat), NaOMe (Natriummethanolat), oder einer Mischung von zwei oder mehr davon, bevorzugt ist der alkalische Katalysator K1 KOMe, NaOMe oder eine Mischung davon,

Die im Folgenden genannten bevorzugten Bedingungen (z.B. Druck- und/oder Temperaturbereiche) bei den Umsetzungen gemäß Schritt a), b), und/oder c) bedeuten, dass der jeweilige Schritt ganz oder teilweise bei den angegebenen Bedingungen durchgeführt wird.

Bevorzugt umfasst Schritt a) zunächst die Umsetzung des monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 mit dem alkalischen Katalysator K1. Typischerweise wird dazu der als Ausgangsmaterial verwendete Alkohol A1 in einem Druckreaktor mit einem alkalischen Katalysators K1 versetzt. Durch verminderten Druck von typischerweise kleiner 100 mbar, bevorzugt im Bereich von 50 bis 100 mbar und/oder Erhöhung der Temperatur typischerweise im Bereich von 30 bis 150°C können noch in der Mischung vorhandenes Wasser und/oder Niedrigsieder abgezogen werden. Der Alkohol liegt danach im Wesentlichen als entsprechendes Alkoholat vor. Anschließend wird das Reaktionsgemisch typischerweise mit Inertgas (z.B. Stickstoff) behandelt.

Bevorzugt umfasst Schritt a) die Zugabe von Ethylenoxid zu einer Mischung aus Alkohol A1 und alkalischem Katalysator K1 (wie oben beschrieben). Nach Beendigung der Zugabe des Ethylenoxids lässt man das Reaktionsgemisch typischerweise nachreagieren. Die Zugabe und/oder Nachreaktion erfolgt typischerweise über einen Zeitraum von 1 bis 36 h, bevorzugt von 5 bis 24 h, insbesondere bevorzugt von 5 bis 15 h, besonders bevorzugt von 5 bis 10 h.

Schritt a) erfolgt typischerweise bei Temperaturen von 60 bis 180°C, bevorzugt von 130 bis 150°C, besonders bevorzugt von 140 bis 150°C. Insbesondere umfasst Schritt a) die Zugabe des Ethylenoxids zu der Mischung aus Alkohol A1 und alkalischem Katalysator K1 bei einer Temperatur von 60 bis 180°C, bevorzugt von 130 bis 150°C, besonders bevorzugt von 140 bis 150°C.

Bevorzugt erfolgt die Zugabe des Ethylenoxids zu der Mischung aus Alkohol A1 und alkalischem Katalysator K1 bei einem Druck im Bereich von 1 bis 7 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 4 bar. Insbesondere werden die Zugabe an Ethylenoxid und/oder die Nachreaktion bei den oben genannten Drücken durchgeführt.

Bevorzugt umfasst Schritt a) die Zugabe des Ethylenoxids zu einer Mischung aus Alkohol A1 und alkalischem Katalysator K1 über einen Zeitraum von kleiner oder gleich 36 h, bevorzugt kleiner oder gleich 32 h, besonders bevorzugt über einen Zeitraum von 2 bis 32 h, insbesondere bevorzugt über einen Zeitraum von 5 bis 15 h, und bei einem Druck von kleiner oder gleich 7 bar, bevorzugt bei 1 bis 5 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 4 bar. Insbesondere umfasst der oben angegebene Zeitraum die Zugabe an Ethylenoxid und/oder die Nachreaktion.

Insbesondere kann die Umsetzung eines monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 mit Ethylenoxid unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K1 gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem oder mehreren Ethoxylierungsschritten erfolgen.

Bevorzugt ist ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei Schritt a) die folgenden Schritte umfasst:

Umsetzung des monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 mit dem alkalischen Katalysator K1,

Umsetzung der Mischung aus Alkohol A1 und Katalysator K1 mit einem Teil des Ethylenoxids, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, der Gesamtmenge an Ethylenoxid,
einen Zwischenschritt umfassend eine Ruhephase und/oder eine Druckentspannung,
und die Umsetzung mit dem verbleibenden Teil des Ethylenoxids.

Weiterhin bevorzugt ist ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei Schritt a) die folgenden Schritte umfasst

Umsetzung des monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 mit dem alkalischen Katalysator K1,
Umsetzung der Mischung aus Alkohol A1 und Katalysator K1 mit einem Teil des Ethylenoxids, insbesondere 50 bis 98 Gew.-%, insbesondere 80 bis 98 Gew.-%, der Gesamtmenge an Ethylenoxid,
einen Schritt zur Entfernung von Niedrigsiedern unter Druckentspannung auf einen Druck kleiner 100 mbar, bevorzugt 50 bis 100 mbar und/oder Erhöhung der Temperatur typischerweise im Bereich von 30 bis 150°C,
Umsetzung des erhaltenen Ethoxylierungsproduktes mit dem alkalischen Katalysators K1 und Umsetzung des verbleibenden Teils des Ethylenoxids mit der Mischung aus Ethoxylierungsprodukt und alkalischem Katalysator K1.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei Schritt a) die folgenden Schritte umfasst

Umsetzung des monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 mit dem alkalischen Katalysator K1,
Umsetzung der Mischung aus Alkohol A1 und Katalysator K1 mit der Gesamtmenge an Ethylenoxid,
einen Schritt zur Entfernung von Niedrigsiedern unter Druckentspannung auf einen Druck kleiner 100 mbar, bevorzugt 50 bis 100 mbar und/oder Erhöhung der Temperatur typischerweise im Bereich von 30 bis 150°C.

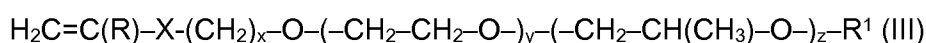
Der alkalische Katalysator K1 enthält insbesondere 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-% KOMe und/oder NaOMe. Der Katalysator K1 kann neben KOMe und/oder NaOMe weitere alkalische Verbindungen und/oder ein Lösemittel (insbesondere einen C1 bis C6 Alkohol) enthalten. Beispielsweise kann eine weitere alkalische Verbindung enthalten sein ausgewählt aus Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, C2 bis C6 Kaliumalkanolaten, C2 bis C6 Natriumalkanolaten (bevorzugt Ethanolat), Erdalkalialkanolaten (insbesondere C1 bis C6 Alkanolaten, bevorzugt Methanolat und/oder Ethanolat). Bevorzugt enthält der Katalysator K1 neben KOMe und/oder NaOMe mindestens eine weitere alkalische Verbindung ausgewählt aus Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht der alkalische Katalysator K1 aus KOMe oder aus einer Lösung von KOMe in Methanol (MeOH). Typischerweise kann eine Lösung von 20 bis 50 Gew.-% KOMe in Methanol (MeOH) eingesetzt werden. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht der alkalische Katalysator K1

aus NaOMe oder aus einer Lösung von NaOMe in Methanol. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht der Katalysator K1 aus einer Mischung von KOMe und NaOMe oder einer Lösung von KOMe und NaOMe in Methanol.

- 5 Es ist vorteilhaft den Katalysator K1 in einer solchen Menge einzusetzen, dass eine Obergrenze von 2.500 ppm (ca. 0,4 mol-%) KOMe in Bezug auf den eingesetzten Alkohol A1 eingehalten wird, um die Zersetzung des monoethylenisch ungesättigten Alkohols A1 zu vermeiden. Bevorzugt beträgt die Konzentration an Kalium-Ionen in Schritt a) kleiner oder gleich 0,4 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Alkohols A1, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,4 mol-%.

- 10 Wird KOMe in einer solchen Menge zugegeben, dass die Konzentration über 0,9 mol-% bezogen auf den alkoxylierten Alkohol A2 (Produkt des Verfahrensschritts a)) liegt, so muss KOMe vor Schritt b) ganz oder teilweise abgetrennt werden, um eine Kalium-Ionen-Konzentration von weniger als 0,9 mol-% in Verfahrensschritt b) zu erhalten. Dies kann beispielsweise erfolgen indem der alkoxylierte Alkohol A2 nach Schritt a) isoliert und optional gereinigt wird. Dies kann auch dadurch erfolgen, dass zunächst eine Kalium-Ionen-bindende zugegeben wird und anschließend der alkoxylierte Alkohol A2 nach Schritt a) bevorzugt isoliert und optional gereinigt wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird KOMe in einer solchen Menge eingesetzt, dass die Konzentration an Kalium-Ionen nach der Umsetzung in Schritt a) bereits kleiner oder gleich 0,9 mol-% bezogen auf A2 beträgt.

- 20 Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst besonders bevorzugt die Umsetzung des alkoxylierten Alkohols A2 mit Propylenoxid, wobei die Umsetzung in Anwesenheit einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (DMC-Verbindung) als Katalysator durchgeführt wird, wobei ein alkoxylierter Alkohol A3 gemäß der Formel (III)



- 30 mit $\text{R}^1 = \text{H}$ erhalten wird, wobei die Reste R und X und die Indices x, y und z die oben definierten Bedeutungen haben.

- 35 Der alkoxylierte Alkohol A3 der Formel (III) entspricht dem Monomer (a) der Formel (I), wobei R^1 für H steht.

- Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775, der DE 10117273.7, der DE 102 43 361 A1, DE102005011581 und insbesondere WO 2006/117364 A2 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel (IV) als Katalysator geeignet:



wobei

M^1 ist ein Metallion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) und Cr(III), bevorzugt Ni(II), Mn (II), Zn(II), Co(II), Co(III), Fe(II) und Fe(III);

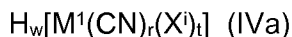
M^2 ist ein Metallion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sr(I), Mg(II), Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II), Cr(II), Ti(IV), bevorzugt Ni(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), (Co(III), Fe(II) und Fe(III);

X^i ist eine von Cyanid verschiedene Gruppe, die zu M^1 eine koordinative Bindung ausbildet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carbonyl, Cyanat, Isocyanat, Nitril, Thiocyanat und Nitrosyl;

a, b, r, t sind ganze Zahlen, die so gewählt sind, dass die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist.

Die oben beschriebene Doppelmetallcyanid-Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (IV) wird bevorzugt durch das in WO 2006/117364 A2 beschriebene Verfahren erhalten, umfassend die Umsetzung von

a) einer Cyanometallat-Wasserstoffsäure der allgemeinen Formel (IVa)



wobei M^1 , X^i , r und t wie oben definiert sind, und w eine Zahl ist, die so gewählt ist, dass die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist, mit

b) einer leicht protolysierbaren Metallverbindung (IVb1) $M^2R^i_w$ und/oder (IVb2) $M^2R^i_uY_v$, worin M^2 wie oben definiert ist,

R^i , gleich oder verschieden,

das Anion einer sehr schwachen Protonensäure mit einem pK_S -Wert von ≥ 20 ist, und Y das Anion einer anorganischen Mineralsäure oder einer mäßig starken bis starken organischen Säure mit einem pK_S -Wert von -10 bis $+10$ ist,

w der Wertigkeit von M^2 entspricht,

u + v der Wertigkeit von M^2 entspricht, wobei u und v jeweils mindestens 1 sind,

wobei die Umsetzung in einem nichtwässrigen, aprotischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

Bevorzugt sind in der Cyanometallat-Wasserstoffsäure ((IVa) $r = 4 - 6$, $t = 0 - 2$.

Bevorzugt sind in der Metallverbindung (IVb1) bzw. (IVb2) $w = 2$ bzw. $u + v = 2$.

Besonders bevorzugte Metallionen M^2 sind Co(III) und Fe(III). Besonders bevorzugtes Metallion M^1 ist Zn(II).

Cyanometallat-Wasserstoffsäuren (IVa) sind Verbindungen, die in wässriger Lösung sehr gut handhabbar sind. Zur Herstellung von Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind mehrere Verfahren bekannt. Beispielsweise können Sie, ausgehend vom Alkalicyanometallat, über das Silbercyanometallat hergestellt werden, wie beschrieben in W. Klemm et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 308 (1961) 179. Ferner können Alkali- oder Erdalkalicyanometallate mit Hilfe eines sauren Ionenaustauschers in die Cyanometallat-Wasserstoffsäure umgewandelt werden, siehe F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270 (1952) 45, A. Ludi et al., Helv. Chim. Acta 50 (1967) 2035. Weitere Synthesemöglichkeiten sind in G. Brauer (Herausgeber) "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981 aufgeführt.

Bevorzugt eingesetzte Cyanometallat-Wasserstoffsäuren (IVa) sind Hexacyanocobalt(III)säure und Hexacyano-eisen(III)säure.

Geeignete Metallverbindungen (IVb1) und (IVb2) sind beispielsweise Dimethylzink, Diethylzink, Di-n-butylzink, Diisopropylzink, Diisobutylzink, Diethylaluminiumcyanid, Trimethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-octylaluminium, Tri-n-decylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Bis(tetramethylcyclopentadienyl)mangan, Diethylmagnesium, Di-n-butylmagnesium, n-Butylethylmagnesium, Strontium(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat), Bis(pentamethylcyclopentadienyl)strontium, 1,1'-Dimethylferrocen, Ferrocen, Benzoylferrocen, Cyclopentadienyleisendicarbonyl-Dimer, Bisindenyleisen, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)eisen, Nickelocen, Cyclopentadienylnickelcarbonyl-Dimer, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)nickel, Cobaltocen, Bis(ethylcyclopentadienyl)cobalt, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt, Bis(cyclopentadienyl)mangan, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)mangan, Bis(cyclopentadienyl)titaniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titaniumdichlorid, Bis(cyclopentadienyl)dicarbonyltitanium(II) und Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitanium.

Bevorzugte Metallverbindungen (IVb1) sind Dialkylzink-Verbindungen wie Dimethylzink, Diethylzink, Di-n-butylzink, Diisopropylzink und Diisobutylzink, insbesondere Diethylzink.

Die Umsetzung der Cyanometallat-Wasserstoffsäure (IVa) mit der Metallverbindung (IVb1) bzw. (IVb2) wird im Allgemeinen in einem nichtwässrigen, dipolaren oder apolaren aprotischen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete aprotische Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Sulfolan, Kohlenstoffdisulfid, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether und N-Methylpyrrolidon (NMP), bevorzugt sind DMSO, DMF und NMP.

Die Umsetzung kann in Gegenwart von einer oder mehreren weiteren organischen Komponente, welche als oberflächenaktive Komponenten zur Steuerung der Katalysatormorphologie und/oder als chemisch gebundene Liganden fungieren, durchgeführt

werden. Diese weitere organische Komponente kann ebenso gut erst nach der Umsetzung der die DMC-Verbindung (IV) enthaltenden Produktlösung bzw. Suspension hinzugefügt werden. Bevorzugte weitere organische Komponenten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethern, Polyestern, Polycarbonaten, Polyalkylenglykolsorbitanestern,

- 5 Polyalkylenglykoldiethern, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylaten, Polyalkylmethacrylaten, Polyvinylmethylethern, Polyvinylethylethern, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymeren, Polyalkylenimininen, Maleinsäure
10 und Maleinsäureanhydridcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetaten, ionischen oberflächen- und grenzflächenaktiven Verbindungen, Gallensäure und deren Salzen, Estern und Amiden, Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole und Glycosiden.

- 15 Die Umsetzung kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

- Die Konzentration an DCM-Verbindungen beträgt typischerweise 0,0005 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,02 Gew.-% bezogen auf den eingesetzten Alkohol A2.

- 20 Bevorzugt umfasst Schritt b) zunächst die Zugabe der Doppelmetallcyanid-Verbindung zu dem alkoxylierten Alkohols A2. Typischerweise wird dazu der Alkohol A2 in einem Druckreaktor bei einer Temperatur von 40 bis 100°C, bevorzugt 50 bis 70°C und typischerweise ca. 60°C vorgelegt, mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung versetzt und die Mischung bevorzugt stark gerührt, 25 beispielsweise mittels eines Ultraturax (z. B. 10000 U/Min). Durch verminderten Druck von typischerweise kleiner 100 mbar, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 mbar, und/oder Erhöhung der Temperatur, typischerweise im Bereich von 30 bis 150°C, können noch in der Mischung vorhandenes Wasser und/oder Niedrigsieder abgezogen werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch typischerweise mit Inertgas (z.B. Stickstoff) behandelt.

- 30 Bevorzugt umfasst Schritt b) die Zugabe des Propylenoxids zu der oben beschriebenen Mischung aus Alkohol A2 und Doppelmetallcyanid-Verbindung. Nach Beendigung der Zugabe des Propylenoxids lässt man das Reaktionsgemisch typischerweise nachreagieren. Die Zugabe von Propylenoxid und/oder die Nachreaktion erfolgt typischerweise über einen Zeitraum von 2 bis 35 36 h, bevorzugt von 5 bis 24 h, insbesondere bevorzugt von 5 bis 20 h, besonders bevorzugt von 5 bis 15 h.

- Erfindungsgemäß beträgt die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt b) kleiner oder gleich 0,9 mol-%, bevorzugt kleiner 0,9 mol-%, bevorzugt von 0,01 bis 0,9 mol-%, 40 besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,6 mol-%, bezogen auf den eingesetzten Alkohol A2. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt b) 0,01 bis 0,5 mol-% bezogen auf den eingesetzten Alkohol A2.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt b) kleiner oder gleich 0,9 mol-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mol-%, bezogen auf den eingesetzten Alkohol A2 und die Umsetzung in Schritt b) wird bei Temperaturen von 120 bis 130°C durchgeführt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Gehalt an Kaliumionen reduziert indem man den alkoxylierten Alkohol A2 mit einem Kaliumionen-bindenden Reagenz, bevorzugt Ambosol, versetzt, bevorzugt verrührt, und anschließend abfiltriert. Bevorzugt erfolgt die Reduzierung der Kaliumionen-Konzentration vor der Zugabe des DCM-Katalysators.

10

Erfindungsgemäß wird die Zugabe von Propylenoxid in Schritt b) bei einer Temperatur von kleiner oder gleich 135°C, bevorzugt bei kleiner oder gleich 130°C durchgeführt. Bevorzugt wird die Umsetzung in Schritt b) bei Temperaturen von 60 bis 135°C, bevorzugt bei 100 bis 135°C, besonders bevorzugt bei 120 bis 135°C, ganz besonders bevorzugt bei 120 bis 130°C durchgeführt.

15

Insbesondere umfasst Schritt b) die Zugabe des Propylenoxids zu einer Mischung aus Alkohol A2 und Doppelmetallcyanid-Verbindung bei einer Temperatur von kleiner oder gleich 135°C, bevorzugt bei kleiner oder gleich 130°C, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen von 60 bis 135°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 135°C, besonders bevorzugt bei 120 bis 130°C.

20

Bevorzugt wird Schritt b) bei einem Druck im Bereich von 1 bis 7 bar, bevorzugt von 1 bis 6 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar durchgeführt. Insbesondere werden die Zugabe an Propylenoxid und/oder die Nachreaktion bei dem oben genannten Druck durchgeführt.

25

Bevorzugt umfasst Schritt b) die Zugabe des Propylenoxids zu einer Mischung aus Alkohol A2 und Doppelmetallcyanid-Verbindung bei einem Druck im Bereich 1 bis 7 bar, bevorzugt 1 bis 6 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar.

30

Besonders bevorzugt wird Schritt b) bei einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar und bei einer Temperatur von 120 bis 130°C durchgeführt.

Bevorzugt umfasst Schritt b) die Zugabe des Propylenoxids zu einer Mischung aus Alkohol A2 und Doppelmetallcyanid-Verbindung über einen Zeitraum von kleiner oder gleich 36 h, bevorzugt kleiner oder gleich 32 h, besonders bevorzugt über einen Zeitraum von 2 bis 32 h, ganz besonders bevorzugt über einen Zeitraum von 5 bis 24 h, und bei einem Druck von kleiner oder gleich 5 bar.

35

Typischerweise werden nach der Reaktion flüchtige Komponenten bei verminderten Druck von typischerweise kleiner 100 mbar, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 mbar, und/oder Erhöhung der Temperatur, typischerweise im Bereich von 30 bis 150°C entfernt, der alkoxylierte Alkohol A3 nach Schritt b) isoliert und optional gereinigt.

40

In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform umfasst Schritt b) die Zugabe von metallischem Natrium zu dem Alkohol A2. Hierbei wird typischerweise der Alkohol A2 bei einer Temperatur von 30 bis 70°C unter einer Schutzgasatmosphäre, insbesondere unter einer Stickstoff-Atmosphäre, vorgelegt und anschließend auf 80 bis 120°C, bevorzugt 100 bis 110°C erhitzt.

- 5 Die Zugabe des Natriums erfolgt schließend typischerweise portionsweise. Nach 3 bis 7 Stunden, typischerweise ca. 5 Stunde bei einer Temperatur von 100 bis 110°C wird das Gemisch in einen Druckreaktor überführt. Durch verminderten Druck von typischerweise kleiner 100 mbar, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 mbar, und/oder Erhöhung der Temperatur, typischerweise im Bereich von 30 bis 150°C, können noch in der Mischung vorhandenes Wasser und/oder
- 10 Niedrigsieder abgezogen werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch typischerweise mit Inertgas (z.B. Stickstoff) behandelt.

- Anschließend erfolgt die Zugabe des Propylenoxids zu dem oben beschriebenen Gemisch, wobei hinsichtlich der Dauer der Zugabe, und der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck)
- 15 die im Zusammenhang mit dem DMC-katalysierten Schritt b) genannten bevorzugten Ausführungsformen gelten.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann optional den Schritt c) umfassen, wobei der alkoxylierte Alkohol A3 mit einer Verbindung R^1-X' verethert wird, wobei X' eine Abgangsgruppe, bevorzugt ausgewählt aus Cl, Br, I, $-O-SO_2-CH_3$ (Mesylat), $-O-SO_2-CF_3$ (Triflat), und $-O-SO_2-OR^1$ ist. Sofern der alkoxylierte Alkohol A3 der Formel (III) mit einer terminalen OH-Gruppe (d.h. $R^1 = H$) verethert werden soll, kann dies mit dem Fachmann prinzipiell bekannten, üblichen Alkylierungsmitteln erfolgen, beispielsweise Alkylsulfaten und/oder Alkylhalogeniden. Typischerweise kann es sich bei der Verbindung R^1-X' um Alkylhalogenide handeln. Zur Veretherung kann auch
- 20 insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat eingesetzt werden. Das Verethern ist nur eine Option, welche vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Copolymers ausgewählt werden kann.

- In einer Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren dementsprechend einen
- 30 Schritt c) wobei der alkoxylierte Alkohol A3 mit einer Verbindung R^1-X' verether wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren keinen Veretherungsschritt c).

- 35 Das beschriebene bevorzugte Herstellverfahren für die Monomere (A1) der allgemeinen Formel (I) hat den Vorteil, dass die Bildung möglicherweise vernetzend wirkender Nebenprodukte mit zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen weitgehend vermieden wird. Dementsprechend lassen sich Copolymere mit besonders niedrigem Gelanteil erhalten.

- 40 Hydrophob assoziierende Copolymere (A)

Die Erfindung betrifft weiterhin ein wasserlösliches, hydrophob assoziierendes Copolymer (A), umfassend

- (a) 0,1 bis 15,0 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomers (a) der allgemeinen Formel (I) wie oben beschrieben,
und
5 (b) 85,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomers (b), wobei es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b1), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid handelt;

10 wobei die Mengenangaben der Monomere (a) und (b) jeweils auf die Gesamtmenge aller bei der Umsetzung eingesetzten Monomere bezogen sind.

Bevorzugt wird bei der Umsetzung des mindestens einen Monomers (a) mit dem mindestens
15 einen von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomer (b) vor der Initiierung der Polymerisationsreaktion mindestens eine weitere, nicht polymerisierbare oberflächenaktive Verbindung (O) eingesetzt.

Dementsprechend betrifft die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein wasserlösliches, hydrophob assoziierendes Copolymer (A), umfassend
20

- (a) 0,1 bis 15,0 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomers (a) der allgemeinen Formel (I) wie oben beschrieben,
und
25 (b) 85,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomers (b), wobei es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b1), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid handelt;

30 wobei die Mengenangaben der Monomere (a) und (b) jeweils auf die Gesamtmenge aller bei der Umsetzung eingesetzten Monomere bezogen sind, und wobei bei der Umsetzung des mindestens einen Monomers (a) mit dem mindestens einen von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomer (b) vor der Initiierung der Polymerisationsreaktion mindestens eine weitere,
35 nicht polymerisierbare oberflächenaktive Verbindung (O) eingesetzt wird.

Der Begriff „wasserlösliches hydrophob assoziierendes Copolymer“ ist dem Fachmann prinzipiell bekannt.

40 Es handelt es sich hierbei um ein wasserlösliches Copolymer, welches neben hydrophilen Molekülteilen, welche eine ausreichende Wasserlöslichkeit gewährleisten, seiten- oder endständig hydrophobe Gruppen aufweist. In wässriger Lösung können die hydrophoben Gruppen des Polymers mit sich selbst oder mit anderen, hydrophobe Gruppen aufweisenden Stoffen aufgrund

zwischenmolekularer Kräfte assoziieren. Hierdurch entsteht ein durch zwischenmolekulare Kräfte geknüpft polymeres Netzwerk, welches das wässrige Medium verdickt.

Im Idealfalle sollten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar, bzw. in Wasser löslich sein. Erfindungsgemäß ist es aber ausreichend, wenn die Copolymere zumindest bei der gewünschten Einsatzkonzentration und beim gewünschten pH-Wert wasserlöslich sind. Im Regelfalle sollte die Löslichkeit des Copolymers in Wasser bei Raumtemperatur bei den Einsatzbedingungen mindestens 25 g/l im neutralen pH-Bereich betragen.

Erfindungsgemäß handelt es sich um ein wasserlösliches, hydrophob assoziierendes Copolymer

Das wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymer (A) gemäß der Erfindung ist erhältlich aus der Umsetzung von 0,1 bis 15,0 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten, hydrophob assoziierenden Monomers (a) gemäß der Erfindung und 85,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines von (a) verschiedenen hydrophilen Monomers (b), wobei es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b1), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid handelt.

Monomer (a) verleiht dem Copolymer hydrophob assoziierende Eigenschaften und wird daher als „hydrophob assoziierendes Monomer“ bezeichnet.

Das mindestens eine hydrophob assoziierende Monomer (a) umfasst neben der ethylenisch ungesättigten Gruppe eine hydrophobe Gruppe, welche nach der Polymerisation für das hydrophobe Assoziieren des gebildeten Copolymers verantwortlich ist. Bevorzugt umfasst es weiterhin hydrophile Molekülteile, die dem Monomer eine gewisse Wasserlöslichkeit verleihen.

Menge der Monomere (a)

Die Menge der monoethylenisch ungesättigten, hydrophob assoziierenden Monomere (a) beträgt 0,1 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge aller bei der Umsetzung eingesetzten Monomere, insbesondere 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%.

Monomere (b)

Über die Monomere (a) hinaus wird bei der Umsetzung mindestens ein davon verschiedenes hydrophiles Monomer (b) eingesetzt, wobei es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b1), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid handelt. Selbstverständlich können

auch Gemische eines oder mehrerer Monomere (b1) oder Gemische eines oder mehrerer Monomere (b1) mit einem oder mehreren von Monomer (b1) verschiedenen hydrophilen Monomere (b) eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den von Monomer (b1) verschiedenen hydrophilen Monomeren (b) um monoethylenisch ungesättigte Monomere.

10 Weiterhin bevorzugt umfassen die hydrophilen Monomere (b) neben der ethylenischen Gruppe eine oder mehrere hydrophile Gruppen. Diese verleihen dem erfindungsgemäßen Copolymer aufgrund ihrer Hydrophilie eine ausreichende Wasserlöslichkeit. Bei den hydrophilen Gruppen handelt es sich insbesondere um funktionelle Gruppen, welche O- und/oder N-Atome umfassen. Sie können darüber hinaus als Heteroatome insbesondere S- und/oder P-Atome umfassen.

- 15 Besonders bevorzugt sind die Monomere (b) in beliebigem Verhältnis in Wasser löslich, zur Ausführung der Erfindung ist es jedoch ausreichend, dass das erfindungsgemäße, hydrophob assoziierende Copolymer die eingangs erwähnte Wasserlöslichkeit besitzt. Im Regelfall sollte die Löslichkeit der Monomere (b) in Wasser bei Raumtemperatur mindestens 100 g/l, bevorzugt mindestens 200 g/l und besonders bevorzugt mindestens 500 g/l betragen.

20 Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen umfassen Carbonylgruppen $>C=O$, Ethergruppen $-O-$, insbesondere Polyethylenoxygruppen $-(CH_2-CH_2-O)_o-$, wobei o bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 200 steht, Hydroxygruppen $-OH$, Estergruppen $-C(O)O-$, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ammoniumgruppen, Amidgruppen $-C(O)-NH-$, Carboxamidgruppen $-C(O)-NH_2$ oder saure Gruppen wie Carboxylgruppen $-COOH$, Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$, Phosphonsäuregruppen $-PO_3H_2$ oder Phosphorsäuregruppen $-OP(OH)_3$.

30 Beispiele bevorzugter funktioneller Gruppen umfassen Hydroxygruppen $-OH$, Carboxylgruppen $-COOH$, Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$, Carboxamidgruppen $-C(O)-NH_2$, Amidgruppen $-C(O)-NH-$ sowie Polyethylenoxygruppen $-(CH_2-CH_2-O)_o-H$, wobei o bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 200 steht.

35 Die funktionellen Gruppen können direkt an die ethylenische Gruppe angebunden sein, oder aber über eine oder mehrere verknüpfende Kohlenwasserstoffgruppen mit der ethylenischen Gruppe verbunden sein.

Bei den hydrophilen Monomeren (b) handelt es sich bevorzugt um Monomere der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^{20})R^{21}(X)$, wobei R^{20} für H oder Methyl und R^{21} für eine hydrophile Gruppe oder eine, eine oder mehrere hydrophile Gruppen umfassende Gruppe steht.

40 Beispiele geeigneter Monomere (b) umfassen saure Gruppen umfassende Monomere, beispielsweise $-COOH$ -Gruppen umfassende Monomere wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, Sulfonsäuregruppen umfassende

Monomere wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methyl-butansulfonsäure oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, N-(Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren oder (Meth)acryloyloxyalkylphosphonsäuren.

Zu nennen sind weiterhin Acrylamid und Methacrylamid sowie Derivate davon, wie beispielsweise N-Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid sowie N-Methylolacrylamid, N-Vinylderivate wie N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam sowie Vinylester, wie Vinylformiat oder Vinylacetat. N-Vinylderivate können nach Polymerisation zu Vinylamin-Einheiten, Vinylester zu Vinylalkohol-Einheiten hydrolysiert werden.

Weitere Beispiele umfassen Hydroxy- und/oder Ethergruppen umfassende Monomere, wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Allylalkohol, Hydroxyvinylethylether, Hydroxyvinylpropylether, Hydroxyvinylbutylether oder Verbindungen der Formel $H_2C=C(R^1)-O-(CH_2-CH(R^{22})-O)_b-R^{23}$ (XII) wobei R^1 wie oben definiert ist und b für eine Zahl von 2 bis 200, bevorzugt 2 bis 100 steht. Bei den Resten R^{22} handelt es sich unabhängig voneinander um H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol-% der Reste R^{22} um H handelt. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 75 mol-% der Reste R^{22} um H, besonders bevorzugt bei mindestens 90 mol-% und ganz besonders bevorzugt ausschließlich um H. Bei dem Rest R^{23} handelt es sich um H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl. Die einzelnen Alkylenoxyeinheiten können statistisch oder blockweise angeordnet werden. Bei einem Block-Copolymer kann der Übergang zwischen den Blöcken abrupt oder graduell sein.

Die oben genannten hydrophilen Monomere können selbstverständlich nicht nur in der dargestellten Säure- beziehungsweise Basenform eingesetzt werden, sondern auch in Form entsprechender Salze. Es ist auch möglich, saure oder basische Gruppen nach der Bildung des Polymers in entsprechende Salze umzuwandeln.

Bevorzugt ist ein Copolymer, bei dem es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein saure Gruppen umfassendes Monomer handelt, wobei es sich bei den sauren Gruppen um mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-COOH$, $-SO_3H$ und $-PO_3H$, und deren Salze handelt.

Bevorzugt handelt es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), besonders bevorzugt um Acrylsäure und/oder APMS beziehungsweise deren Salze.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das mindestens eine hydrophile Monomer (b) zwei verschiedene Monomere.

25

Weiterhin bevorzugt umfasst das mindestens eine hydrophile Monomer (b) mindestens zwei verschiedene, monoethylenisch ungesättigte hydrophile Monomere (b1) und (b2), wobei

(b1) wie oben definiert ist; und

(b2) mindestens ein anionisches, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b2), welches mindestens eine saure Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{PO}_3\text{H}_2$ enthält, ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist

(b1) wie oben definiert; und

(b2) mindestens ein anionisches, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b2), welches mindestens eine COOH - oder SO_3H -Gruppe enthält, ist.

Bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen neutralen Monomer (b1) um (Meth)acrylamid, insbesondere um Acrylamid. Sofern Gemische verschiedener Monomere (b1) eingesetzt werden, sollte es sich bei zumindest 50 mol-% der Monomere (b1) um (Meth)acrylamid, insbesondere Acrylamid handeln.

Bevorzugt ist das mindestens eine hydrophile, monoethylenisch ungesättigte anionische Monomer (b2) ein $-\text{COOH}$ -Gruppen und/oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen umfassendes Monomer, besonders bevorzugt ein $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen umfassendes Monomer. Selbstverständlich kann es sich auch um ein Salz des sauren Monomers handeln. Geeignete Gegenionen umfassen insbesondere Alkalimetallionen wie Li^+ , Na^+ oder K^+ sowie Ammoniumionen wie NH_4^+ oder Ammoniumionen mit organischen Resten.

Beispiele COOH -Gruppen umfassender Monomere umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Bevorzugt ist Acrylsäure.

Beispiele Sulfonsäuregruppen aufweisender Monomere umfassen Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methyl-butansulfonsäure oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure. Bevorzugt sind Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und besonders bevorzugt ist oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Beispiele Phosphonsäuregruppen umfassender Monomere umfassen Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, N-(Meth)acrylamidoalkylphosphonsäuren oder (Meth)acryloyloxyalkylphosphonsäuren, bevorzugt ist Vinylphosphonsäure.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen hydrophilen, monoethylenisch ungesättigten anionischen Monomer (b2) um (Meth)acrylsäure oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), besonders bevorzugt um Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

5

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Monomere (b2) im Zuge der Herstellung und Verwendung unter Umständen zumindest teilweise zu (Meth)acrylsäure hydrolysieren können. Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere können dementsprechend (Meth)acrylsäureeinheiten umfassen, auch wenn zur Synthese gar keine (Meth)acrylsäureeinheiten eingesetzt wurden. Die Tendenz zur Hydrolyse der Monomere (b2) nimmt mit zunehmendem Gehalt an Sulfonsäuregruppen ab. Dementsprechend ist die Anwesenheit von Sulfonsäuregruppe im erfindungsgemäß verwendeten Copolymer empfehlenswert.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer

15

- (b1) Acrylamid als neutrales hydrophiles Monomer (b1), und
- (b2) Acrylsäure oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer

- (a) 1,0 bis 10,0 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomeres (a),
- (b) 34,0 bis 75,0 Gew.-% Acrylamid als neutrales hydrophiles Monomer (b1), und
- (c) 24,0 bis 65,0 Gew.-% Acrylsäure oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) als anionisches hydrophiles Monomer (b2), umfasst

25

wobei die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer bezogen sind.

30

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer

- (a) 1,0 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomeres (a),
- (b) 65,0 bis 74,0 Gew.-% Acrylamid als neutrales hydrophiles Monomer (b1), und
- (c) 25,0 bis 34,0 Gew.-% Acrylsäure als anionisches hydrophiles Monomer (b2), umfasst

35

wobei die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer bezogen sind.

40

In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das Copolymer

- (a) 1,5 bis 5,5 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomeres (a),
- (b) 45,0 bis 53,5 Gew.-% Acrylamid als neutrales hydrophiles Monomer (b1), und
- (c) 45,0 bis 53,5 Gew.-% Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) als anionisches hydrophiles Monomer (b2), umfasst

wobei die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer bezogen sind.

Bei der Umsetzung zu den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren kann darüber hinaus optional mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes, kationisches, Ammoniumionen aufweisendes Monomer (b3) eingesetzt werden.

Geeignete kationische Monomere (b3) umfassen insbesondere Ammoniumgruppen aufweisende Monomere, insbesondere Ammoniumderivate von N-(ω -Aminoalkyl)(meth)acrylamiden oder ω -Aminoalkyl(meth)acrylestern.

Insbesondere kann es sich bei Ammoniumgruppen aufweisenden Monomeren (b3) um Verbindungen der allgemeinen Formeln $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^9-\text{R}^{10}-\text{NR}^{11_3+} \text{X}^{--}$ (XIIIa) und/oder $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^{10}-\text{NR}^{11_3+} \text{X}^{--}$ (XIIIb) handeln. Hierbei steht R^8 für H oder Methyl, R^9 für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt H oder Methyl und R^{10} für eine bevorzugt lineare C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe, beispielsweise eine 1,2-Ethylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder eine 1,3-Propylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Bei den Resten R^{11} handelt es sich unabhängig voneinander um C_1 - bis C_4 -Alkylreste, bevorzugt Methyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel $-\text{R}^{12}-\text{SO}_3\text{H}$, wobei R^{12} für eine bevorzugt lineare C_1 - bis C_4 -Alkylengruppe oder eine Phenylgruppe steht, mit der Maßgabe, dass es sich im Regelfalle bei nicht mehr als einem der Substituenten R^{11} um einen Sulfonsäuregruppen aufweisenden Substituenten handelt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den drei Substituenten R^{11} um Methylgruppen, das heißt das Monomer weist eine Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ auf. X^{--} steht in obiger Formel für ein einwertiges Anion, beispielsweise Cl^- . Selbstverständlich kann X^{--} auch für einen entsprechenden Bruchteil eines mehrwertigen Anions stehen, obwohl dies nicht bevorzugt ist. Beispiele bevorzugter Monomere (b3) der allgemeinen Formel (XIIIa) bzw. (XIIIb) umfassen Salze von 3-Trimethylammonium-propyl(meth)acrylamiden oder 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylaten, beispielsweise die entsprechenden Chloride wie 3-Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid (DIMAQUAT) und 2-Trimethylammoniummethylmethacrylchlorid (MADAME-QUAT).

Bei der Umsetzung zu den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren können darüber hinaus noch weitere, von den hydrophilen Monomeren (b1), (b2) und (b3) verschiedene monoethy-

lenisch ungesättigte hydrophile Monomere (b4) eingesetzt werden. Beispiele derartiger Monomere umfassen Hydroxy- und/oder Ethergruppen umfassende Monomere, wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Allylalkohol, Hydroxyvinylethylether, Hydroxyvinylpropylether, Hydroxyvinylbutylether oder Verbindungen der Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{13})-\text{O})_b-\text{R}^{14}$ (XIVa) bzw. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{13})-\text{O})_b-\text{R}^{14}$ (XIVb) wobei R^1 wie oben definiert ist und b für eine Zahl von 2 bis 200, bevorzugt 2 bis 100 steht. Bei den Resten R^{13} handelt es sich unabhängig voneinander um H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl, mit der Maßgabe, dass es sich bei mindestens 50 mol-% der Reste R^{13} um H handelt. Bevorzugt handelt es sich bei mindestens 75 mol-% der Reste R^{13} um H, besonders bevorzugt bei mindestens 90 mol-% und ganz besonders bevorzugt ausschließlich um H. Bei dem Rest R^{14} handelt es sich um H, Methyl oder Ethyl, bevorzugt H oder Methyl. Weitere Beispiele von Monomeren (A2d) umfassen N-Vinylderivate wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam sowie Vinylester, wie beispielsweise Vinylformiat oder Vinylacetat. N-Vinylderivate können nach Polymerisation zu Vinylamin-Einheiten, Vinylester zu Vinylalkohol-Einheiten hydrolysiert werden.

Die Menge aller hydrophilen Monomere (b) im erfindungsgemäßen Copolymer beträgt erfindungsgemäß 85,0 bis 99,9 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer, bevorzugt 90,0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 95,0 bis 99,8 Gew.-% und besonders bevorzugt 98,0 bis 99,5 Gew.-%.

Die Menge der neutralen, hydrophilen Monomere (b1) beträgt hierbei in der Regel 30 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% bezüglich der Gesamtmenge aller eingesetzten Monomere.

Sofern das Copolymer nur neutrale Monomere (b1) und anionische Monomere (b2) umfasst, hat es sich bewährt, die neutralen Monomere (b1) in einer Menge 30 bis 95 Gew.-% und die anionischen Monomere (b2) in einer Menge von 4,9 bis 69,9 Gew.-% einzusetzen, wobei die Menge jeweils auf die Gesamtmenge aller eingesetzten Monomere bezogen ist. Bevorzugt werden bei dieser Ausführungsform die Monomere (b1) in einer Menge 30 bis 80 Gew.-% und die anionischen Monomere (b2) in einer Menge von 19,9 bis 69,9 Gew.-% eingesetzt, und besonders bevorzugt werden die Monomere (b3) in einer Menge 40 bis 70 Gew.-% und die anionischen Monomere (b2) in einer Menge von 29,9 bis 59,9 Gew.-% eingesetzt

Sofern das Copolymer neutrale Monomere (b1), anionische Monomere (b2) und kationische Monomere (b3) umfasst, hat es sich bewährt, die neutralen Monomere (b1) in einer Menge von 30 bis 95 Gew.-% und die anionischen (b2) und kationischen Monomere (b3) zusammen in einer Menge von 4,9 bis 69,9 Gew.-% einzusetzen, mit der Maßgabe, dass das molare Verhältnis $(\text{b2}) / (\text{b3})$ 0,7 bis 1,3 beträgt. Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis $(\text{b2}) / (\text{b3})$ 0,8 bis 1,2 und beispielsweise 0,9 bis 1,1. Durch diese Maßnahme lassen sich Copolymere erhalten, welche besonders unempfindlich auf Salzfracht reagieren. Bevorzugt werden bei dieser Ausführungsform die Monomere (b1) in einer Menge 30 bis 80 Gew.-% und die anionischen und kationischen Monomere (b2) + (b3) zusammen in einer Menge von 19,9 bis 69,9 Gew.-% eingesetzt,

und besonders bevorzugt werden die Monomere (b1) in einer Menge 40 bis 70 Gew.-% und die anionischen und kationischen Monomere (b2) + (b3) zusammen in einer Menge von 29,9 bis 59,9 Gew.-% eingesetzt, wobei jeweils das bereits genannte molare Verhältnis eingehalten werden sollte.

5

Monomere (c)

Neben den Monomeren (a) und (b) können bei der Umsetzung optional von den Monomeren (a) und (b) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere, bevorzugt monoethylenisch ungesättigte Monomere (c) eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer verschiedener Monomere (c) eingesetzt werden.

Derartige Monomere können zur Feinsteuerung der Eigenschaften des erfindungsgemäß verwendeten Copolymers verwendet werden. Falls überhaupt vorhanden, kann die Menge derartiger optional vorhandener Monomere (c) bis zu 14,9 Gew.-% betragen, bevorzugt bis zu 9,9 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 4,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aller eingesetzter Monomere. Ganz besonders bevorzugt sind keine Monomere (c) vorhanden.

Bei den Monomeren (c) kann es sich beispielsweise um monoethylenisch ungesättigte Monomere handeln, welche einen hydrophoberen Charakter haben als die hydrophilen Monomere (b) und die dementsprechend nur in geringem Maße wasserlöslich sind. Im Regelfalle beträgt die Löslichkeit der Monomere (c) in Wasser bei Raumtemperatur weniger als 50 g/l, insbesondere weniger als 30 g/l. Beispiele derartiger Monomere umfassen N-Alkyl- und N,N'-Dialkyl(meth)acrylamide, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkylresten zusammen zusammen mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 beträgt. Beispiele derartiger Monomere umfassen N-Butyl(meth)acrylamid, N-Cyclohexyl(meth)acrylamid oder N-Benzyl(meth)acrylamid.

Herstellung der hydrophob assoziierenden Copolymere

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen, hydrophob assoziierenden Copolymere (A) können nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Methoden durch radikalische Polymerisation der Monomere (a) und (b) sowie optional (c) hergestellt werden, beispielsweise durch Lösungs- oder Gelpolymerisation in wässriger Phase.

Zur Polymerisation werden die Monomere (a), (b), optional (c), Initiatoren sowie optional weitere Hilfsstoffe zur Polymerisation in einem wässrigen Medium eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung mittels Gelpolymerisation in wässriger Phase vorgenommen. Zur Gelpolymerisation wird zunächst eine Mischung aus den Monomeren (a), (b) sowie optional (c), Initiatoren sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen mit Wasser oder einem wässrigen Lösemittelgemisch bereitgestellt. Geeignete wässrige Lösemittelgemische umfassen Wasser sowie mit Wasser mischbare organische Lösemittel, wobei der Anteil von Wasser im Regelfalle mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und

besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% beträgt. Als organische Lösemittel sind hierbei insbesondere mit Wasser mischbare Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol zu nennen. Saure Monomere können vor der Polymerisation ganz oder teilweise neutralisiert werden. Die Konzentration aller Komponenten mit Ausnahme der Lösemittel im Zuge der Polymerisation beträgt üblicherweise circa 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt circa 30 bis 50 Gew.-%. Die Polymerisation sollte insbesondere bei einem pH-Wert im Bereich von 5,0 bis 7,5 und vorzugsweise bei einem pH-Wert von circa 6,0 durchgeführt werden.

Polymerisation in Gegenwart einer nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindung In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird bei der Umsetzung des mindestens einen monoethylenisch ungesättigten hydrophob assoziierenden Monomers (a) mit dem mindestens einen von Monomer (b) verschiedenen hydrophilen Monomer (c) vor der Initiierung der Polymerisationsreaktion mindestens eine weitere, nicht polymerisierbare oberflächenaktive Verbindung (O) eingesetzt.

Bei der nicht polymerisierbaren, oberflächenaktiven Verbindung O handelt es sich vorzugsweise um mindestens ein Tensid. Bevorzugt handelt es sich um mindestens ein nichtionisches Tensid, es sind jedoch auch anionische Tenside und kationische Tenside geeignet, sofern diese nicht an der Polymerisationsreaktion teilnehmen.

Bevorzugt handelt es sich um nichtionische Tenside O der allgemeinen Formel $R^{20}-Y'$, wobei R^{20} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 32, bevorzugt 10 bis 20 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und Y' für eine hydrophile Gruppe, bevorzugt eine nichtionische hydrophile Gruppe, insbesondere eine Polyalkylenoxygruppe.

Bei dem mindestens einen nichtionischen Tensid O handelt es sich bevorzugt um einen ethoxylierten langkettigen, aliphatischen Alkohol, welcher optional aromatische Anteile enthalten kann.

Exemplarisch seien genannt: $C_{12}C_{14}$ -Fettalkoholethoxylate, $C_{16}C_{18}$ -Fettalkoholethoxylate, C_{13} -Oxoalkoholethoxylate, C_{10} -Oxoalkoholethoxylate, $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkoholethoxylate, C_{10} -Guerbetalkoholethoxylate und Alkylphenoethoxylate. Bewährt haben sich insbesondere Verbindungen mit 5 bis 20 Ethylenoxy-Einheiten, bevorzugt 8 bis 18 Ethylenoxy-Einheiten. Optional können auch noch geringe Mengen von höheren Alkylenoxy-Einheiten, insbesondere Propylenoxy- und/oder Butylenoxy-Einheiten vorhanden sein, wobei die Menge als Ethylenoxy-Einheiten aber in der Regel mindestens 80 mol-% bezüglich aller Alkylenoxy-Einheiten betragen sollte.

Geeignet sind insbesondere Tenside ausgewählt aus der Gruppe der ethoxylierten Alkylphenole, der ethoxylierten, gesättigten iso- C_{13} -Alkohole und/oder der ethoxylierten C_{10} -Guerbetalkohole, wobei jeweils 5 bis 20 Ethylenoxyeinheiten, bevorzugt 8 bis 18 Ethylenoxy-Einheiten in Alkoxyresten vorhanden sind.

Durch den Zusatz einer nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindung O während der Polymerisation des hydrophob assoziierenden Copolymers (A) können die anwendungstechnischen Eigenschaften des Copolymers beim Polymerfluten modifiziert werden. Insbesondere wird die Verdickungswirkung erhöht und außerdem reduziert sich der Gelanteil des Copolymers.

Dieser Effekt lässt sich vermutlich folgendermaßen erklären: Bei der Polymerisation ohne Anwesenheit mindestens einer nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindungen (O) bilden die hydrophob assoziierenden Monomere (a) in dem wässrigen Reaktionsmedium Mizellen. Bei der Polymerisation führt dies dazu, dass die hydrophob assoziierenden Bereiche blockweise in das Polymer eingebaut werden. Ist nun bei der Herstellung der Copolymere eine zusätzliche oberflächenaktive Verbindung (O) anwesend, bilden sich gemischte Mizellen. Diese gemischten Mizellen enthalten polymerisierbare und nicht polymerisierbare Anteile. Dadurch werden die hydrophob assoziierenden Monomere (a) in kürzeren Blöcken eingebaut. Gleichzeitig ist die Anzahl dieser kürzeren Blöcke pro Polymerkette größer. Somit unterscheidet sich der Aufbau der in Gegenwart einer nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindungen (O) hergestellten Copolymere von denen, die in Abwesenheit einer derartigen Verbindung hergestellt wurden.

Die nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindungen (O) können im Regelfalle in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezüglich der Menge aller eingesetzten Monomere eingesetzt werden.

Das Gewichtsverhältnis der eingesetzten nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindungen (O) zu den Monomeren (A1) beträgt in der Regel 4:1 bis 1:4, bevorzugt 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5 und beispielsweise circa 1:1.

Durchführung der Polymerisation

Zur Polymerisation werden zunächst die erforderlichen Komponenten miteinander gemischt. Auf die Reihenfolge, mit der die Komponenten zur Polymerisation gemischt werden, kommt es nicht an, es ist lediglich wichtig, dass bei der bevorzugten Polymerisationsmethode die nicht polymerisierbare, grenzflächenaktive Verbindung (O) dem wässrigen Polymerisationsmedium noch vor der Initiierung der Polymerisation zugesetzt wird.

Die Mischung wird anschließend thermisch und/oder fotochemisch polymerisiert, vorzugsweise bei -5 °C bis 80 °C. Sofern thermisch polymerisiert wird, setzt man bevorzugt Polymerisationsinitiatoren ein, die schon bei vergleichsweise niedriger Temperatur die Polymerisation starten können, wie beispielsweise Redoxinitiatoren. Die thermische Polymerisation kann schon bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen der Mischung, bevorzugt auf Temperaturen von nicht mehr als 50 °C vorgenommen werden. Die fotochemische Polymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von -5 bis 10 °C vorgenommen. Man kann auch fotochemische und thermische Polymerisation miteinander kombinieren, indem man der Mischung sowohl Initiatoren für

die thermische als auch für die fotochemische Polymerisation zugibt. Die Polymerisation wird hierbei zunächst fotochemisch bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise -5 bis +10 °C gestartet. Durch die freiwerdende Reaktionswärme erwärmt sich die Mischung und hierdurch wird zusätzlich die thermische Polymerisation gestartet. Mittels dieser Kombination lässt sich ein Umsatz von mehr 99 % erreichen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation kann man auch die Reaktion mit einer Mischung aus einem Redoxinitiatorsystem sowie einem thermischen Initiator, der erst bei höheren Temperaturen zerfällt, ausführen. Hierbei kann es sich beispielsweise um einen wasserlöslichen Azoinitiator handeln, der im Temperaturbereich von 40 °C bis 70 °C zerfällt. Die Polymerisation startet hier zunächst bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 0 bis 10 °C durch das Redoxinitiatorsystem. Durch die freiwerdende Reaktionswärme erwärmt sich die Mischung und hierdurch wird zusätzlich die Polymerisation durch den erst bei höheren Temperaturen zerfallenden Initiator gestartet.

Die Gelpolymerisation erfolgt in aller Regel ohne Rühren. Sie kann batchweise erfolgen, indem man die Mischung in einem geeigneten Gefäß bei einer Schichtdicke von 2 bis 20 cm bestrahlt und/oder erwärmt. Durch die Polymerisation entsteht ein festes Gel. Die Polymerisation kann auch kontinuierlich erfolgen. Hierzu benutzt man eine Polymerisationsapparatur, welche ein Transportband zur Aufnahme der zu polymerisierenden Mischung verfügt. Das Transportband ist mit Einrichtungen zum Erwärmen und/oder zum Bestrahlen mit UV-Strahlung ausgestattet. Danach gießt man die Mischung mittels einer geeigneten Vorrichtung am einen Ende des Bandes auf, im Zuge des Transportes in Bandrichtung polymerisiert die Mischung und am anderen Ende des Bandes kann man das feste Gel abnehmen.

Das erhaltene Gel wird nach der Polymerisation vorzugsweise zerkleinert und getrocknet. Die Trocknung sollte bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 100 °C erfolgen. Zum Vermeiden des Zusammenklebens kann man für diesen Schritt ein geeignetes Trennmittel verwenden. Man erhält das hydrophob assoziierende Copolymer als Granulat oder Pulver.

Weitere Einzelheiten zur Durchführung einer Gelpolymerisation sind beispielsweise in DE 10 2004 032 304 A1, Abschnitte [0037] bis [0041] offenbart.

Da das erhaltene Polymerpulver beziehungsweise -granulat im Zuge der Anwendung am Einsatzort in der Regel als wässrige Lösung eingesetzt wird, muss das Polymer vor Ort in Wasser aufgelöst werden. Dabei kann es mit den beschriebenen, hochmolekularen Polymeren zu unerwünschten Verklumpungen kommen. Um dies zu vermeiden, kann den erfindungsgemäßen Polymeren bereits bei der Synthese ein Hilfsmittel, welches die Auflösung des getrockneten Polymers in Wasser beschleunigt beziehungsweise verbessert, zugesetzt werden. Bei diesem Hilfsmittel kann es sich beispielsweise um Harnstoff handeln.

Verwendung der hydrophob assoziierenden Copolymere

Die erfindungsgemäßen hydrophob assoziierenden Copolymere können, wie schon eingangs erwähnt, erfindungsgemäß zur Verdickung wässriger Phasen eingesetzt werden.

5 Die vorliegende Erfindung betrifft dementsprechend die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten. Insbesondere betrifft die Verwendung die bevorzugten Ausführungsformen, welche oben im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Copolymeren beschrieben wurden.

10 Die Copolymere können hierbei alleine eingesetzt werden, oder auch in Kombination mit anderen verdickenden Komponenten, beispielsweise mit anderen verdickenden Polymeren zusammen. Sie können weiterhin beispielsweise gemeinsam mit Tensiden zu einem verdickenden System formuliert werden. Die Tenside können in wässriger Lösung Mizellen bilden und die hydrophob assoziierenden Copolymere können gemeinsam mit den Mizellen ein dreidimensio-
15 nales, verdickend wirkendes Netzwerk bilden.

Zum Einsatz kann man das Copolymer direkt in der zu verdickenden wässrigen Phase lösen. Denkbar ist es auch, das Copolymer vorzulösen und dann die gebildete Lösung dem zu verdickenden System zuzugeben.

20 Durch die Auswahl von Art und Menge der Monomere (a) und (b), sowie der Komponente (c) lassen sich die Eigenschaften der Copolymere an die jeweiligen technischen Anforderungen anpassen.

25 Die erfindungsgemäßen Copolymere können beispielsweise im Bereich der Erdölförderung als Zusatz zum Verdicken von Bohrspülungen und Komplettierungsflüssigkeiten eingesetzt werden.

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Copolymere Verwendung als Verdicker beim Hydraulic Fracturing. Dabei wird typischerweise eine hochviskose, wässrige Lösung unter hohem
30 Druck in die Öl- oder Gas-führende Formationsschicht eingepresst.

Die Erfindung betrifft bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere zur tertiären Erdölförderung, wobei eine wässrige Formulierung der besagten Copolymere in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-% durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllager-
35 stätte eingepresst wird und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird.

Die Konzentration des Copolymers sollte in der Regel 5 Gew.-% bezüglich der Summe aller Bestandteile der Formulierung nicht überschreiten und beträgt üblicherweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis
40 2 Gew.-%.

Die Formulierung wird durch mindestens eine Injektionsbohrung in die Erdöllagerstätte eingepresst, und der Lagerstätte wird durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen. Mit dem Begriff „Rohöl“ ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich nicht nur phasenreines Öl gemeint, sondern der Begriff umfasst auch die üblichen Rohöl-Wasser-Emulsionen. In der Regel wird eine Lagerstätte mit mehreren Injektionsbohrungen und mit mehreren Produktionsbohrungen versehen. Die eingepresste Formulierung, die sogenannte „Polymerflut“, erzeugt einen Druck, der dazu führt, dass das Erdöl in Richtung der Produktionsbohrung fließt und über die Produktionsbohrung gefördert wird. Die Viskosität des Flutmediums sollte möglichst an die Viskosität des Erdöls in der Erdöllagerstätte angepasst werden. Die Viskosität kann insbesondere über die Konzentration des Copolymers eingestellt werden. Beim Polymerfluten wird eine wässrige Formulierung eingesetzt, welche neben Wasser mindestens ein hydrophob assoziierendes Copolymer umfasst. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Copolymere eingesetzt werden. Darüber hinaus können selbstverständlich noch weitere Komponenten eingesetzt werden. Beispiele weiterer Komponenten umfassen Biozide, Stabilisatoren oder Inhibitoren. Die Formulierung kann bevorzugt hergestellt werden, indem man das Wasser vorlegt und das Copolymer als Pulver einstreut. Die wässrige Formulierung sollte möglichst geringen Scherkräften ausgesetzt werden.

Zur Erhöhung der Erdölausbeute kann das Polymerfluten vorteilhaft mit anderen Techniken der tertiären Erdölförderung kombiniert werden.

Bevorzugt betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten, insbesondere zur tertiären Erdölförderung, wobei die wässrige Formulierung der besagten Copolymere mindestens ein Tensid enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das „Polymerfluten“ unter Verwendung der erfindungsgemäßen hydrophob assoziierenden Copolymere mit einem vorangehenden, sogenannten „Tensidfluten“ kombiniert werden. Hierbei wird vor dem Polymerfluten zunächst eine wässrige Tensidformulierung in die Erdölformation eingepresst. Hierdurch wird die Grenzflächenspannung zwischen dem Formationswasser und dem eigentlichen Erdöl verringert und somit die Mobilität des Erdöls in der Formation erhöht. Durch die Kombination beider Techniken lässt sich die Erdölausbeute erhöhen.

Beispiele geeigneter Tenside zum Tensidfluten umfassen Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Polyoxyalkylengruppen, anionisch modifizierten Polyoxyalkylengruppen, Betaingruppen, Glucosidgruppen oder Aminoxidgruppen aufweisende Tenside, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate oder Amidopropylbetaine. Bevorzugt können anionische und/oder betainische Tenside eingesetzt werden.

Dem Fachmann sind Einzelheiten zur technischen Durchführung des Polymerflutens und des Tensidflutens bekannt, und er wendet je nach Art der Lagerstätte eine entsprechende Technik an.

Es ist selbstverständlich auch möglich, Tenside und die erfindungsgemäßen Copolymere im Gemisch einzusetzen.

- 5 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Teil I: Synthesen

I-a Herstellung der Monomere (a) der Formel HBVE – y EO – z PO

10

Monomer 1 (M1, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 80 PO (Propylenoxid), DCM-Katalyse

15

In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOME)-Lösung (30 % KOME in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65 °C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N₂ (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis $p_{\max}$ 3,9 bar absolut und $T_{\max}$ 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedrigsieden befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab, gab bei 60°C zur Reduzierung des Kaliumionengehaltes 1 Gewichtsprozent Ambosol hinzu, reduzierte den Druck auf 100 mbar und rührte 2 h nach. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, ¹H-NMR in CDCl₃, ¹H-NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

20

25

30

In einem 500 ml Schottglas wurden 239,1 g (0,2 mol) HBVE-24,5 EO bei 60°C vorgelegt und es wurden mittels eines Ultraturax (10000 UpM, 5 Min Rührzeit) 1,2 g Doppelmetallcyanid-Katalysator der Firma BASF (DMC-Katalysator) eingetragen. Die Mischung wurde vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von <20 mbar angelegt, auf 100 °C erhitzt und für 15 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man spülte dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 18 h 929,3 g (16 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 127 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 6 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 2 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, ¹H-NMR in CDCl₃, ¹H-NMR in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 24.5 EO – 80 PO.

35

40

Monomer 2 (M2, nicht erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 22 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 20 PO (Propylenoxid)

5 In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 135,3 g (1,16 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 1,06 g Kaliummethanolat (KOME)-Lösung (32 % KOME in Methanol (MeOH), entspricht 0,0048 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 10 - 20 mbar evakuiert, auf 65 °C aufgeheizt, 70 min bei 65 °C und einem Druck von 10 - 20 mbar betrieben. MeOH wurde
10 abdestilliert. Es wurde dreimal mit N₂ (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 120 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1126 g (25,6 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis p_{max} 3.9 bar absolut und T_{max} 150 °C betrug. Nach Dosage von 300 g EO wurde die Dosage abgebrochen (ca. 3 h nach Beginn), 30 min gewartet und auf 1,3 bar absolut entspannt. Danach wurde das restliche
15 EO zudosiert. Die Zudosierung an EO dauerte inklusive Entspannung insgesamt 10 h. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 100 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedrigsiedern befreit. Die Ware wurde bei 80 °C unter N₂ abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, 1H-NMR in CDCl₃, 1H-NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 22 EO.

20 In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 487,6 g (0,454 mol) HBVE-22 EO vorgelegt und der Rührer eingeschaltet. Danach wurden 2,0 g 50 %ige NaOH-Lösung (0,025 mol NaOH, 1,0 g NaOH) zugegeben, Vakuum von 10 mbar angelegt, auf 100 °C erhitzt und für 120 min gehalten, um das Wasser abzudestillieren. Man spülte dreimal mit N₂. Danach wurde der
25 Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,5 bar absolut eingestellt. Es wurden 526,5 g (9,087 mol) PO (Propylenoxid) bei 127 °C innerhalb von 12 h zudosiert, p_{max} betrug 3,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 3 h bei 127 °C nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt, flüchtige Komponenten bei 100°C und 20 mbar abgezogen. Das Vakuum wurde mit N₂ aufge-
30 hoben. Die Abfüllung erfolgte bei 80 °C unter N₂. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, 1H-NMR in CDCl₃, 1H-NMR in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 22 EO – 20 PO.

Monomer 3 (M3, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 40 PO (Propylenoxid), DMC-Katalyse

35 In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOME)-Lösung (30 % KOME in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65
40 °C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N₂ (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis p_{max} 3.9

bar absolut und $T_{\max}$ 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedrigsiedern befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N_2 auf und kühlte auf 60°C ab, gab bei 60°C zur Reduzierung des Kaliumionengehaltes 1 Gewichtsprozent Ambosol hinzu, reduzierte den Druck auf 100 mbar und rührte 2 h nach. Die Ware wurde bei 60 °C unter N_2 filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, ^1H -NMR in $CDCl_3$, ^1H -NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

In einem 500 ml Schottglas wurden 295,0 g (0,247 mol) HBVE-24,5 EO bei 60°C vorgelegt und es wurden mittels eines Ultraturax (20000 UpM, 6 Min Rührzeit) 0,86 g Doppelmetallcyanid-Katalysator der der Firma BASF (DMC-Katalysator) eingetragen. Die Mischung wurde vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 80 °C erhitzt und für 20 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N_2 auf und spülte anschließend dreimal mit N_2 . Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 14 h 573,3 g (9,87 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 130 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 4 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N_2 auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N_2 filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, ^1H -NMR in $CDCl_3$, ^1H -NMR in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 24.5 EO – 40 PO.

Monomer 4 (M4, nicht erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 20 PO (Propylenoxid), DMC-Katalyse

In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOMe)-Lösung (30 % KOMe in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65 °C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N_2 (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis $p_{\max}$ 3.9 bar absolut und $T_{\max}$ 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedrigsiedern befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N_2 auf und kühlte auf 60°C ab, gab bei 60°C zur Reduzierung des Kaliumionengehaltes 1 Gewichtsprozent Ambosol hinzu, reduzierte den Druck auf 100 mbar und rührte 2 h nach. Die Ware wurde bei 60 °C unter N_2 filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, ^1H -NMR in $CDCl_3$, ^1H -NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

In einem 500 ml Schottglas wurden 292,5 g (0,245 mol) HBVE-24,5 EO bei 60°C vorgelegt und es wurden mittels eines Ultraturax (10000 UpM, 5 Min Rührzeit) 0,59 g Doppelmetallcyanid-Katalysator der der Firma BASF (DMC-Katalysator) eingetragen. Die Mischung wurde vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet.

- 5 Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 80 °C erhitzt und für 15 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N₂ auf und spülte anschließend dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 12 h 284,2 g (4,9 mol) Propylenoxid (PO) zu-
- 10 dosiert bei 127 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 3 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, ¹H-NMR in CDCl₃, ¹H-NMR in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 24.5 EO – 20 PO.

- 15 Monomer 5 (M5, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 80 PO (Propylenoxid), DMC-Katalyse

- In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOMe)-Lösung (30 % KOMe in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65 °C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N₂ (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis $p_{\max}$ 3.9 bar absolut und $T_{\max}$ 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedersiedern befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab, gab bei 60°C zur
- 25 Reduzierung des Kaliumionengehaltes 1 Gewichtsprozent Ambosol hinzu, reduzierte den Druck auf 100 mbar und rührte 2 h nach. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, ¹H-NMR in CDCl₃, ¹H-NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

- 35 In einem 500 ml Schottglas wurden 175,5 g (0,147 mol) HBVE-24,5 EO bei 60°C vorgelegt und es wurden mittels eines Ultraturax (10000 UpM, 5 Min Rührzeit) 0,87 g Doppelmetallcyanid-Katalysator der der Firma BASF (DMC-Katalysator) eingetragen. Die Mischung wurde vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 80 °C erhitzt und für 20 min gehalten, um
- 40 Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N₂ auf und spülte anschließend dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 15 h 682,2 g (11,75 mol) Propylenoxid (PO)

zudosiert bei 127 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 3 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, 1H-NMR in CDCl₃, 1H-NMR in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 24.5 EO – 80 PO.

Monomer 6 (M6, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE- 24,5 EO-40 PO mit 20 PO (Propylenoxid), DMC-Katalyse

In einem 500 ml Schottglas wurden 300,0 g (0,085 mol) HBVE-24,5 EO-40 PO (siehe bei vorhergehenden Versuchen) bei 60°C vorgelegt und es wurden mittels eines Ultraturax (10000 UpM, 5 Min Rührzeit) 0,5 g Doppelmetallcyanid-Katalysator der der Firma BASF (DMC-Katalysator) eingetragen. Die Mischung wurde vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 80 °C erhitzt und für 20 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N₂ auf und spülte anschließend dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,3 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 9 h 99,1 g (1,71 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 127 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 4 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, 1H-NMR in CDCl₃, 1H-NMR in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 24.5 EO – 60 PO.

Monomer 7 (M7, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE -24,5 EO -20 PO, gefolgt von 80 PO (Propylenoxid), DMC-Katalyse

In einem 500 ml Schottglas wurden 233,0 g (0,099 mol) HBVE-24,5 EO-20 PO (siehe bei vorhergehenden Versuchen) bei 60°C vorgelegt und es wurden mittels eines Ultraturax (10000 UpM, 5 Min Rührzeit) 0,7 g Doppelmetallcyanid-Katalysator der der Firma BASF (DMC-Katalysator) eingetragen. Die Mischung wurde vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 90 °C erhitzt und für 20 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N₂ auf und spülte anschließend dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 16 h 459,3 g (7,91 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 127 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 3 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ fil-

triert (Filter K150) und abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , $^1\text{H-NMR}$ in MeOD) bestätigte die mittlere Zusammensetzung HBVE – 24.5 EO – 100 PO.

5 Monomer 8 (M8, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 60 PO (Propylenoxid)

10 In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOMe)-Lösung (30 % KOMe in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65 °C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N_2 (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis p_{max} 3.9 bar absolut und T_{max} 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedrigsiedern befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N_2 auf und kühlte auf 60 °C ab. Die Ware wurde bei 60 °C abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , $^1\text{H-NMR}$ in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

20 In einem 1 l Glaskolben wurden 238,8 g (0,2 mol) HBVE-24,5 EO bei 50 °C vorgelegt und unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Man erhitzt auf 100 °C und gibt portionsweise metallisches Natrium (0,25 g, 0,011 mol) hinzu. Unter Rühren wurde auf 110 °C erhitzt. Nach 3 h hatte sich das Natrium komplett aufgelöst und die Mischung wurde für weitere 2 h nachgerührt. Unter einer N_2 -Atmosphäre wurde die Mischung vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 100 °C erhitzt und für 60 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N_2 auf und spülte anschließend dreimal mit N_2 . Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 10 h 696 g (12 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 127 °C, p_{max} betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 6 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N_2 auf und kühlte auf 60 °C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N_2 filtriert (Filter K150) und abgefüllt.

Monomer 9 (M9, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 80 PO (Propylenoxid)

40 In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOMe)-Lösung (30 % KOMe in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65

°C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N₂ (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis $p_{\max}$ 3.9 bar absolut und $T_{\max}$ 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedersiedern befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, ¹H-NMR in CDCl₃, ¹H-NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

In einem 1 l Glaskolben wurden 231 g (0,194 mol) HBVE-24,5 EO bei 50°C vorgelegt und unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man erhitzt auf 100°C und gibt portionsweise metallisches Natrium (0,24 g, 0,0105 mol) hinzu. Unter Rühren wurde auf 110°C erhitzt. Nach 3 h hatte sich das Natrium komplett aufgelöst und die Mischung wurde für weitere 2 h nachgerührt. Unter einer N₂-Atmosphäre wurde die Mischung vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 100 °C erhitzt und für 60 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N₂ auf und spülte anschließend dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 10 h 898 g (15,5 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 127 °C, $p_{\max}$ betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 6 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt.

Monomer 10 (M10, erfindungsgemäß): Alkoxylierung von HBVE mit 24,5 EO (Ethylenoxid), gefolgt von 100 PO (Propylenoxid)

In einem 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer wurden 116,16 g (1,0 mol) Hydroxybutylvinylether (HBVE) (mit 100 ppm Kaliumhydroxid (KOH) stabilisiert) vorgelegt und der Rührer angestellt. 0,76 g Kaliummethanolat (KOMe)-Lösung (30 % KOMe in Methanol (MeOH), entspricht 0,0033 mol Kalium) wurden zugefahren und der Rührbehälter auf einen Druck von 20 mbar evakuiert, auf 65 °C aufgeheizt, 120 min bei 65 °C und einem Druck von 20 mbar betrieben. MeOH wurde abdestilliert. Es wurde dreimal mit N₂ (Stickstoff) gespült. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt und auf 145 °C aufgeheizt. Man entspannte auf 1 bar absolut und dosierte 1079,2 g (24,5 mol) Ethylenoxid (EO) zu bis $p_{\max}$ 3.9 bar absolut und $T_{\max}$ 150 °C betrug. Es wurde bis Druckkonstanz nachgerührt bei ca. 145-150 °C (1 h), auf 80 °C abgekühlt und bei einem Druck von weniger als 10 mbar für 1 h von Niedersiedern befreit. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C abgefüllt. Die Analytik (OH-Zahl, GPC, ¹H-NMR in CDCl₃, ¹H-NMR in MeOD) bestätigte die Struktur HBVE – 24.5 EO.

In einem 1 l Glaskolben wurden 150 g (0,126 mol) HBVE-24,5 EO bei 50°C vorgelegt und unter N₂-Atmosphäre gerührt. Man erhitzt auf 100°C und gibt portionsweise metallisches Natrium (0,16 g, 0,0069 mol) hinzu. Unter Rühren wurde auf 110°C erhitzt. Nach 3 h hatte sich das Natrium komplett aufgelöst und die Mischung wurde für weitere 2 h nachgerührt. Unter einer N₂-Atmosphäre wurde die Mischung vollständig in einen 2 l Druckautoklaven mit Ankerrührer überführt und der Rührer wurde eingeschaltet. Danach wurde Vakuum von 20 mbar angelegt, auf 100 °C erhitzt und für 60 min gehalten, um Restspuren an Wasser abzudestillieren. Man hob das Vakuum durch Zugabe von N₂ auf und spülte anschließend dreimal mit N₂. Danach wurde der Behälter auf Druckdichtigkeit geprüft, 0,5 bar Überdruck (1,5 bar absolut) eingestellt, auf 127 °C aufgeheizt und danach der Druck auf 1,4 bar absolut eingestellt. Es wurden innerhalb von 10 h 729 g (15,5 mol) Propylenoxid (PO) zudosiert bei 127 °C, p_{max} betrug 4,1 bar absolut. Nach Ende der PO-Dosage ließ man 6 h nachreagieren. Es wurde auf 100 °C abgekühlt und es wurden flüchtige Komponenten bei 20 mbar für 4 Stunden abgezogen. Man hob den reduzierten Druck mit N₂ auf und kühlte auf 60°C ab. Die Ware wurde bei 60 °C unter N₂ filtriert (Filter K150) und abgefüllt.

I-b Herstellung der Copolymere basierend auf Monomeren M1-M10)

Copolymer 1 (C1, nicht erfindungsgemäß) aus 69.1 wt.% (75.2 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (24.7 mol%) Natriumacrylat und 0.9 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M4 (HBVE-24,5EO-20PO)

In ein 1L Schraubglas mit Magnetrührer, pH-Meter und Thermometer wurden 102.04 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter AFE-0400 - Antifoam Emulsion), 1.07 g Monomer M4, 157.97 g Acrylamid (52%ige Lösung in Wasser), 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz, 1.1 g des nichtionischen Tensids iC₁₃-(EO)₁₅H und 10.00 g einer 0.1%igen Natriumhypophosphit Hydrat-Lösung zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-Zielkonzentration von 30 % (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure), wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 1.6 g einer 10%igen 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid-Lösung, 0.12 mL einer 1%igen t-BHP-Lösung und 0.24 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 bis 90 °C innerhalb von 40 bis 50 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einem Wirbelschicht-trockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 17,4 dL/g bestimmt.

Copolymer 2 (C2, erfindungsgemäß) aus 68.6 wt.% (75.1 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (24.9 mol%) Natriumacrylat und 1.4 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M3 (HBVE-24,5EO-40PO)

5 In ein 1L Schraubglas mit Magnetrührer, pH-Meter und Thermometer wurden 101.44 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter A-
FE-0400 - Antifoam Emulsion), 1.66 g Monomer M3, 156.12 g Acrylamid (52%ige Lösung in
10 Wasser), 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz, 1.7 g des nichtionischen Tensids iC₁₃-(EO)₁₅H und 10.00 g einer 0.1%igen Natriumhypophosphit Hydrat-Lösung zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-
Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermo-
15 fühlher für die Temperaturoaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 1.6 g einer 10%igen 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid-Lösung, 0.12 mL einer 1%igen *t*-BHP-Lösung und 0.24 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 bis 90 °C innerhalb von 40 bis
20 50 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschichttrockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 17,1 dL/g bestimmt.

25 Copolymer 3 (C3, erfindungsgemäß) aus 68.1 wt.% (75.0 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (25.0 mol%) Natriumacrylat und 1.9 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M6 (HBVE-24,5EO-60PO)

30 In ein 1L Schraubglas mit Magnetrührer, pH-Meter und Thermometer wurden 100.94 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter A-
FE-0400 - Antifoam Emulsion), 2.24 g Monomer M6, 154.22 g Acrylamid (52%ige Lösung in
Wasser), 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz, 2.24 g des nichtionischen Tensids iC₁₃-(EO)₁₅H und 10.00 g einer 0.1%igen Natriumhypophosphit Hydrat-Lösung zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen
35 Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermo-
40 fühlher für die Temperaturoaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 1.6 g einer 10%igen 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid-Lösung, 0.12 mL einer 1%igen *t*-BHP-Lösung und 0.24 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 bis 90 °C innerhalb von 40 bis

50 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschichttrockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

5

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 16,5 dL/g bestimmt.

Copolymer 4 (C4, erfindungsgemäß) aus 67.7 wt.% (74.9 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (25.1 mol%) Natriumacrylat und 2.3 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M5 (HBVE-24,5EO-80PO)

10

In ein 1L Schraubglas mit Magnetprüher, pH-Meter und Thermometer wurden 100.54 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter AFE-0400 - Antifoam Emulsion), 2.7 g Monomer M5, 152.72 g Acrylamid (52%ige Lösung in Wasser), 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz, 2.7 g des nichtionischen Tensids iC₁₃-(EO)₁₅H und 10.00 g einer 0.1%igen Natriumhypophosphit Hydrat-Lösung zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 1.6 g einer 10%igen 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid-Lösung, 0.12 ml einer 1%igen t-BHP-Lösung und 0.24 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 bis 90 °C innerhalb von 40 bis 50 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschichttrockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

30

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 17,9 dL/g bestimmt.

Copolymer 5 (C5, erfindungsgemäß) aus 67.3 wt.% (74.8 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (25.2 mol%) Natriumacrylat und 2.7 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M7 (HBVE-24,5EO-100PO)

35

In ein 1L Schraubglas mit Magnetprüher, pH-Meter und Thermometer wurden 100.15 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter AFE-0400 - Antifoam Emulsion), 3.15 g Monomer M7, 151.22 g Acrylamid (52 %ige Lösung in Wasser), 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz, 3.2 g des nichtionischen Tensids iC₁₃-(EO)₁₅H und 10.00 g einer 0.1%igen Natriumhypophosphit Hydrat-Lösung zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-

40

45

Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 1.6 g einer 10%igen 2,2-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid-Lösung, 0.12 mL einer 1%igen *t*-BHP-Lösung und 0.24 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 bis 90 °C innerhalb von 40 bis 50 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschichttrockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 14,7 dL/g bestimmt.

- 15 Copolymer 6 (C6, erfindungsgemäß) aus 68.1 wt.% (75.0 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (25.0 mol%) Natriumacrylat und 1.9 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M8 (HBVE-24,5EO-60PO)

In ein 1L Schraubglas mit Magnetrührer, pH-Meter und Thermometer wurden 100.94 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter AFE-0400 - Antifoam Emulsion), 2.24 g Monomer M8, 154.22 g Acrylamid (52%ige Lösung in Wasser), 4.00 g einer 4%igen Lösung von 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) in 5%iger Natronlauge, 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz und 2.24 g des nichtionischen Tensids iC₁₃-(EO)₁₅H zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 4.00 g einer 4%igen Azobis(isobutyronitril)-Lösung in Methanol, 0.16 mL einer 1%igen *t*-BHP-Lösung und 0.16 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 °C innerhalb von 20 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschichttrockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 27,7 dL/g bestimmt.

- 40 Copolymer 7 (C7, erfindungsgemäß) aus 67.7 wt.% (74.9 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (25.1 mol%) Natriumacrylat und 2.3 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M9 (HBVE-24,5EO-80PO)

In ein 1L Schraubglas mit Magnetrührer, pH-Meter und Thermometer wurden 100.54 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter A-FE-0400 - Antifoam Emulsion), 2.7 g Monomer M9, 152.72 g Acrylamid (52%ige Lösung in Wasser), 4.00 g einer 4%igen Lösung von 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) in 5%iger Natronlauge, 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz und 2.24 g des nichtionischen Tensids $iC_{13}-(EO)_{15}H$ zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturoaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 4.00 g einer 4%igen Azobis(isobutyronitril)-Lösung in Methanol, 0.16 mL einer 1%igen *t*-BHP-Lösung und 0.16 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 °C innerhalb von 20 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschicht-trockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 27,1 dL/g bestimmt.

Copolymer 8 (C8, erfindungsgemäß) aus 67.3 wt.% (74.8 mol%) Acrylamid, 30 wt.% (25.2 mol%) Natriumacrylat und 2.7 wt.% (0.031 mol%) des Monomers M10 (HBVE-24,5EO-100PO)

In ein 1L Schraubglas mit Magnetrührer, pH-Meter und Thermometer wurden 100.15 g einer 35%igen wässrigen Lösung von Na-Acrylat vorgelegt und anschließend nacheinander 100.00 g destilliertes Wasser, 0.4 g eines handelsüblichen Entschäumers auf Siliconbasis (Xiameter A-FE-0400 - Antifoam Emulsion), 2.7 g Monomer M10, 151.22 g Acrylamid (52%ige Lösung in Wasser), 4.00 g einer 4%igen Lösung von 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) in 5%iger Natronlauge, 1.2 g einer 5%igen wässrigen Lösung von Diethylentriaminpentaessigsäure, Pentanatriumsalz und 2.24 g des nichtionischen Tensids $iC_{13}-(EO)_{15}H$ zugegeben. Nach Einstellen auf pH 6.75 mit einer 10%igen Schwefelsäure-Lösung und Zugabe des restlichen Wassers zum Erreichen der Monomer-Zielkonzentration von 30% (Gesamtwassermenge abzüglich der bereits zugegebenen Wassermenge, abzüglich der benötigten Menge an Säure) wurde die Monomerlösung auf die Starttemperatur von 4 °C eingestellt. Die Lösung wurde in eine Thermoskanne umgefüllt, der Thermofühler für die Temperaturoaufzeichnung angebracht, 45 Minuten mit Stickstoff gespült und mit 4.00 g einer 4%igen Azobis(isobutyronitril)-Lösung in Methanol, 0.16 mL einer 1%igen *t*-BHP-Lösung und 0.16 mL einer 1%igen Natriumdisulfit-Lösung die Polymerisation gestartet. Mit dem Anspringen der Polymerisation stieg die Temperatur auf 80 °C innerhalb von 20 min. Es wurde ein festes Polymergel erhalten. Nach dem Abkühlen wurde der Gel-Block mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das erhaltene Gel-Granulat in einen Wirbelschicht-

47

trockner bei 55 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurde ein weißes, hartes Granulat erhalten, welches mittels Zentrifugalmühle in einen pulverförmigen Zustand überführt wurde.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 27,3 dL/g bestimmt.

5

Copolymer 9 (C9, erfindungsgemäß) aus 45,97 Gew.-% (75.1 mol%) Acrylamid, 48,88 Gew.-% (24,8 mol%) NaATBS und 5,15 Gew.-% (0.086 mol%) des Monomers M10 (HBVE-24,5EO-100PO)

- 10 In einem 1 L Schraubglas mit Magnetrührstäbchen, pH Meter und Thermometer werden 146,81 g einer 50 Gew.% wässrigen Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-Lösung (NaATBS) vorgelegt. Anschließend werden 0,4 g Entschäumer (Surfynol DF 58; Evonik), 132,76 g einer wässrigen 52 Gew.-%-igen Acrylamid-Lösung und 1,20 g einer wässrigen 5 Gew.-%igen Diethylentriaminpentaacetat (Trilon C) hinzugefügt. Nun wird eine wässrige Lösung
- 15 von 7,73 g Monomer M10 und 3,60 g Lutensol TO 129 (BASF) in 100 g Wasser und 2,00 g einer 0,10 Gew.-%igen wässrigen Natriumhypophosphit-Lösung (Kettentransferreagenz) zugegeben. Der pH wird mit Schwefelsäure auf den Start pH von 6,0 eingestellt und das restliche Wasser hinzugegeben, um eine Konzentration von 38,3 Gew.% an Monomeren zu erhalten (die bereits zugegebene Menge an Wasser wird von der Gesamtwassermenge abgezogen). Die Monomerlösung wird auf 0 °C Starttemperatur abgekühlt und in ein Dewar Gefäß überführt. Zur Temperaturüberwachung wird ein Temperaturfühler installiert und die Lösung anschließend für 45 Minuten durch Spülen mit Stickstoff entgast. Die Polymerisation wird schließlich durch die Zugabe von 2,40 g des Azo-Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 0,20 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung gefolgt von 0,40 g einer 1
- 25 Gew.-%igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung initiiert. Mit Start der Polymerisation wird das Entgasungsrohr entnommen und die Polymerisation erreicht innerhalb von ca. 20 Minuten eine Maximaltemperatur von 72 °C. Es wird ein festes Polymergel erhalten. Der erhaltene Gel-Block wird mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das Gel-Granulat in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Polymergranulat wird mit Hilfe einer Mühle auf
- 30 eine Partikelgröße unter 1 mm zerkleinert.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 12,5 dL/g bestimmt.

- 35 Copolymer 10 (C10, erfindungsgemäß) aus 47,13 Gew.-% (75.1 mol%) Acrylamid, 50,25 Gew.-% (24,8 mol%) NaATBS und 2,62 Gew.-% (0.043 mol%) des Monomers M10 (HBVE-24,5EO-100PO)

- 40 In einem 1 L Schraubglas mit Magnetrührstäbchen, pH Meter und Thermometer werden 146,98 g einer 50 Gew.% wässrigen Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-Lösung (NaATBS) vorgelegt. Anschließend werden 0,4 g Entschäumer (Surfynol DF 58; Evonik), 132,59 g einer wässrigen 52 Gew.-%-igen Acrylamid-Lösung und 1,20 g einer wässrigen 5 Gew.-%igen Diethylentriaminpentaacetat (Trilon C) hinzugefügt. Nun wird eine wässrige Lösung von 3,84 g Monomer M10 und 1,80 g Lutensol TO 129 (BASF) in 100 g Wasser und 2,00 g ei-

ner 0,10 Gew.-%igen wässrigen Natriumhypophosphit-Lösung (Kettentransferreagenz) zugegeben. Der pH wird mit Schwefelsäure auf den Start pH von 6,0 eingestellt und das restliche Wasser hinzugegeben, um eine Konzentration von 37,0 Gew.-% an Monomeren zu erhalten (die bereits zugegebene Menge an Wasser wird von der Gesamtwassermenge abgezogen). Die Monomerlösung wird auf 0 °C Starttemperatur abgekühlt und in ein Dewar Gefäß überführt. Zur Temperaturüberwachung wird ein Temperaturfühler installiert und die Lösung anschließend für 45 Minuten durch Spülen mit Stickstoff entgast. Die Polymerisation wird schließlich durch die Zugabe von 2,40 g des Azo-Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 0,20 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung gefolgt von 0,40 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung initiiert. Mit Start der Polymerisation wird das Entgasungsrohr entnommen und die Polymerisation erreicht innerhalb von ca. 20 Minuten eine Maximaltemperatur von 72 °C. Es wird ein festes Polymergel erhalten. Der erhaltene Gel-Block wird mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das Gel-Granulat in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Polymergranulat wird mit Hilfe einer Mühle auf eine Partikelgröße unter 1 mm zerkleinert.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 13,8 dL/g bestimmt.

Copolymer 11 (C11, erfindungsgemäß) aus 46,75 Gew.-% (75.1 mol%) Acrylamid, 49,75 Gew.-% (24,8 mol%) NaATBS und 3,50 Gew.-% (0.086 mol%) des Monomers M8 (HBVE-24,5EO-60PO)

In einem 1 L Schraubglas mit Magnetrührstäbchen, pH Meter und Thermometer werden 146,98 g einer 50 Gew.-% wässrigen Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-Lösung (NaATBS) vorgelegt. Anschließend werden 0,4 g Schaumverhinderer (Xiameter AFE-0400; Dow), 132,89 g einer wässrigen 52 Gew.-%igen Acrylamid-Lösung und 1,20 g einer wässrigen 5 Gew.-%igen Diethylentriaminpentaacetat (Trilon C) hinzugefügt. Nun wird eine wässrige Lösung von 5,17 g Monomer M8 und 3,60 g Lutensol TO 129 (BASF) in 100 g Wasser und 2,00 g einer 0,10 Gew.-%igen wässrigen Natriumhypophosphit-Lösung (Kettentransferreagenz) zugegeben. Der pH wird mit Schwefelsäure auf den Start pH von 6,0 eingestellt und das restliche Wasser hinzugegeben, um eine Konzentration von 37,7 Gew.-% an Monomeren zu erhalten (die bereits zugegebene Menge an Wasser wird von der Gesamtwassermenge abgezogen). Die Monomerlösung wird auf 0 °C Starttemperatur abgekühlt und in ein Dewar Gefäß überführt. Zur Temperaturüberwachung wird ein Temperaturfühler installiert und die Lösung anschließend für 45 Minuten durch Spülen mit Stickstoff entgast. Die Polymerisation wird schließlich durch die Zugabe von 2,40 g des Azo-Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 0,20 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung gefolgt von 0,40 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung initiiert. Mit Start der Polymerisation wird das Entgasungsrohr entnommen und die Polymerisation erreicht innerhalb von ca. 20 Minuten eine Maximaltemperatur von 72 °C. Es wird ein festes Polymergel erhalten. Der erhaltene Gel-Block wird mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das Gel-Granulat in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Polymergranulat wird mit Hilfe einer Mühle auf eine Partikelgröße unter 1 mm zerkleinert.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 14,0 dL/g bestimmt.

Copolymer 12 (C12, erfindungsgemäß) aus 47,54 Gew.-% (75.1 mol%) Acrylamid, 50,68 Gew.-% (24,8 mol%) NaATBS und 1,78 Gew.-% (0.043 mol%) des Monomers M8 (HBVE-24,5EO-60PO)

In einem 1 L Schraubglas mit Magnetrührstäbchen, pH Meter und Thermometer werden 147,35 g einer 50 Gew.-% wässrigen Natrium-2-acrylamido-2-methylpropansulfonat-Lösung (NaATBS) vorgelegt. Anschließend werden 0,4 g Schaumverhinderer (Xiameter AFE-0400; Dow), 132,73 g einer wässrigen 52 Gew.-%-igen Acrylamid-Lösung und 1,20 g einer wässrigen 5 Gew.-%igen Diethylentriaminpentaacetat (Trilon C) hinzugefügt. Nun wird eine wässrige Lösung von 2,58 g Monomer M8 und 1,80 g Lutensol TO 129 (BASF) in 100 g Wasser und 2,00 g einer 0,10 Gew.-%igen wässrigen Natriumhypophosphit-Lösung (Kettentransferreagenz) zugegeben. Der pH wird mit Schwefelsäure auf den Start pH von 6,0 eingestellt und das restliche Wasser hinzugegeben, um eine Konzentration von 36,7 Gew.-% an Monomeren zu erhalten (die bereits zugegebene Menge an Wasser wird von der Gesamtwassermenge abgezogen). Die Monomerlösung wird auf 0 °C Starttemperatur abgekühlt und in ein Dewar Gefäß überführt. Zur Temperaturüberwachung wird ein Temperaturfühler installiert und die Lösung anschließend für 45 Minuten durch Spülen mit Stickstoff entgast. Die Polymerisation wird schließlich durch die Zugabe von 2,40 g des Azo-Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, 0,20 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung gefolgt von 0,40 g einer 1 Gew.-%igen wässrigen Natriumsulfit-Lösung initiiert. Mit Start der Polymerisation wird das Entgasungsrohr entnommen und die Polymerisation erreicht innerhalb von ca. 20 Minuten eine Maximaltemperatur von 72 °C. Es wird ein festes Polymergel erhalten. Der erhaltene Gel-Block wird mit Hilfe eines Fleischwolfs zerkleinert und das Gel-Granulat in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Polymergranulat wird mit Hilfe einer Mühle auf eine Partikelgröße unter 1 mm zerkleinert.

Die intrinsische Viskosität des Copolymers wurde zu 14,0 dL/g bestimmt.

Bestimmung der intrinsischen Viskosität

Zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität wurden die Laufzeiten des Lösungsmittels und der Polymerlösungen bei verschiedenen Konzentrationen mittels eines Ubbelohde Kapillarviskosimeters bestimmt. Aus dem Verhältnis der Laufzeiten der Polymerlösung und des reinen Lösungsmittels wurden die relativen Viskositäten errechnet. Danach wurden die spezifischen Viskositäten aus der Differenz der relativen Viskosität und 1 gebildet. Schließlich wurde die reduzierte Viskosität aus dem Quotienten der spezifischen Viskosität und der Polymerkonzentration gebildet. Diese wurde gegen die Polymerkonzentration aufgetragen und aus der Extrapolation gegen $c = 0$ die intrinsische Viskosität erhalten.

Teil II: Anwendungstechnische Tests

Mit den erhaltenen Copolymeren basierend auf obigen Monomeren wurden die folgenden Tests durchgeführt, um deren Eignung zur tertiären Erdölförderung zu bewerten. Dazu wurden die Copolymere in synthetischem Meerwasser der folgenden Zusammensetzung aufgelöst:

5

Salz	Konzentration [g/l]
Na ₂ SO ₄	3,408
NaHCO ₃	0,168
KCl	0,746
MgCl ₂ x 6 H ₂ O	9,149
CaCl ₂ x 2 H ₂ O	1,911
NaCl	23,5

1. Brookfield-Viskosität

Es wurde die Viskosität der Copolymer-Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur mit einem Viskosimeter des Typs Brookfield LV mit UL Adapter bei 6 rpm ($=7,3 \text{ s}^{-1}$) gemessen.

10

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 bis 7 dargestellt.

Abbildung 1 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C1 (Vergleich) und C2, C3, C4 und C5 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

15

Abbildung 2 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C1 (Vergleich) und C2, C3, C4 und C5 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 2000 ppm.

Abbildung 3 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C6, C7 und C8 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

20

Abbildung 4 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C6, C7 und C8 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 2000 ppm.

25

Abbildung 5 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C9, C10, C11, und C12 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1000 ppm.

Abbildung 6 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C9, C10, C11, und C12 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

30

Abbildung 7 bezieht sich auf die Brookfield-Viskosität der Copolymere C9, C10, C11, und C12 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 2000 ppm.

In den Abbildungen 1 und 2 wird das Temperatur-verdickende Verhalten der Copolymere C1, C2, C3, C4 und C5 mit Monomeren mit unterschiedlichen PO-Anteilen (siehe Tabelle 1) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm bzw. 2000 ppm gezeigt.

5 Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Copolymere

Copolymer	Zusammensetzung Copolymer	PO-Anteil im Monomer
C1 (Vergleich)	75,2 mol% Acrylamid 24,7 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M4	20
C2	75,1 mol% Acrylamid 24,9 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M3	40
C3	75,0 mol% Acrylamid 25,0 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M6	60
C4	74,9 mol% Acrylamid 25,1 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M5	80
C5	74,8 mol% Acrylamid 25,2 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M7	100

Hierbei wird deutlich, dass das temperaturverdickende Verhalten stark von dem Anteil der Propylenoxy-Einheiten in dem verwendeten Monomer abhängig ist. Bei Copolymeren, welche Monomere mit 20 Propylenoxy-Einheiten (Vergleichsbeispiel C1) und 40 Propylenoxy-Einheiten (Beispiel C2) enthalten, ist weder bei einer Copolymerkonzentration von 1500 ppm noch bei 2000 ppm ein thermo-assoziatives Verhalten zu beobachten. Bei Copolymeren, welche Monomere mit 60 Propylenoxy-Einheiten 60 (Copolymer C3), 80 Propylenoxy-Einheiten (Copolymer C4) und 100 Propylenoxy-Einheiten (Copolymer C5) ist dagegen ein deutlich thermo-verdickender Effekt zu messen. Bei Copolymeren mit einem PO-Anteil (Copolymer C4) von 80 ist der Effekt am stärksten ausgeprägt. Allerdings kann hierbei auch das etwas geringere Molekulargewicht des Polymers C5 eine Rolle spielen.

Daher wurde im Folgenden eine weitere Copolymereserie C6, C7 und C8 (siehe Tabelle 2) mit höherem Molekulargewicht wie in den Abbildungen 3 (Copolymer-Konzentration 1500 ppm) und 4 (Copolymer-Konzentration 2000 ppm) gezeigt, untersucht.

Tabelle 2: Zusammensetzung der untersuchten Copolymere

Copolymer	Zusammensetzung Copolymer	PO-Anteil im Monomer
C6	75,0 mol% Acrylamid 25,0 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M8	60

C7	74,9 mol% Acrylamid 25,1 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M9	80
C8	74,8 mol% Acrylamid 25,2 mol% Natriumacrylat 0,031 mol% Monomer M10	90

In Abbildungen 3 und 4 wird ein direkter Zusammenhang des thermo-assoziativen Verhaltens mit dem Anteil an PO im Copolymer zu beobachten, d.h. je höher der PO-Anteil im eingesetzten Monomere, desto früher, d. h. bei einer niedrigeren Temperatur, ist ein Viskositätsanstieg zu beobachten. Generell ist das thermo-verdickende Verhalten bei höheren Konzentrationen an Copolymer stärker ausgeprägt.

Ferner wurde das thermoverdickende Verhalten von Copolymeren C9, C10, C11 und C12 auf Acrylamid/ATBS-Basis (siehe Tabelle 3) in Abhängigkeit der Menge an Monomer M im Copolymer sowie dem PO-Anteil bei verschiedenen Copolymer-Konzentrationen untersucht und in den Abbildungen 5 (1000 ppm), 6 (1500 ppm) und 7 (2000ppm) gezeigt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der untersuchten Copolymere

Copolymer	Zusammensetzung Copolymer	PO-Anteil im Monomer
C9	75,1 mol% Acrylamid 24,8 mol% Na-ATBS 0,086 mol% Monomer M10	100
C10	75,1 mol% Acrylamid 24,8 mol% Na-ATBS 0,043 mol% Monomer M10	100
C11	75,1 mol% Acrylamid 24,8 mol% Na-ATBS 0,086 mol% Monomer M8	60
C12	75,1 mol% Acrylamid 24,8 mol% Na-ATBS 0,043 mol% Monomer M8	60

Bei einer vergleichsweise niedrigen Copolymerkonzentration von 1000 ppm ist nur bei Copolymer C9, welches einen hohen Anteil an PO, sowie eine höhere Dosierung des Monomers M10 aufweist, ein Anstieg der Viskosität mit der Temperatur zu beobachten. Die anderen drei Copolymere zeigen dagegen einen Abfall der Viskosität.

Bei Erhöhung der Polymerkonzentration auf 1500 und 2000 ppm, ist auch ein Viskositätsanstieg bei den Polymeren C10, C11 und C12 zu beobachten. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Effekt in folgender Reihenfolge stärker ausgeprägt ist C12 < C10 < C11 < C9. D.h. wie

zu erwarten, besitzt das Polymer C12 mit dem geringeren Anteil an PO und der geringeren Dosierung des Monomers M den am wenigsten ausgeprägten Effekt.

2. Löslichkeit

5

Des Weiteren wurde die Löslichkeit der Copolymere C6, C7 und C8 nach API Recommended Practice 63 bestimmt. Dazu wurden etwa 200 ml einer Polymerlösung der Konzentration 1000 ppm, gelöst in synthetischem Meerwasser, durch eine Polycarbonat-Membran mit der Porengröße 5 µm filtriert. Dazu wurde ein Druck von 2 bar verwendet. Die Masse des Filtrats wurde

10

über die Zeit aufgezeichnet und anschließend das Filtrationsverhältnis FR mittels folgender Gleichung ermittelt:

$$FR = \frac{t_{180g} - t_{160g}}{t_{80g} - t_{60g}}$$

15

Idealerweise sollte das Filtrationsverhältnis des Polymers 1,0 betragen. In der Praxis wird ein $FR < 1.2$ angestrebt, was einer sehr guten Löslichkeit des Polymers entspricht. Für die Copolymere C6 – C8 wurden die folgenden Werte gemessen:

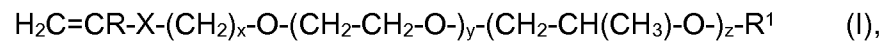
Copolymer	FR
C6	1,19
C7	1,00
C8	1,03

20

Die Copolymere C6, C7 und C8 besitzen dementsprechend eine sehr gute Löslichkeit.

Patentansprüche

1. Hydrophob assoziierendes Monomer (a) der allgemeinen Formel (I)



wobei die Einheiten $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y$ und $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_z$ in Blockstruktur in der in Formel (I) dargestellten Reihenfolge angeordnet sind,

und wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

X ist eine Einfachbindung, -O-, -C(O)-O- oder -C(O)-NH-,

R ist H oder Methyl,

R¹ ist H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

x ist eine Zahl von 0 bis 6,

y ist eine Zahl von 20 bis 30,

z ist eine Zahl von 35 bis 125,

unter der Maßgabe, dass X für eine Einfachbindung steht, wenn x = 0.

2. Monomer (a) gemäß Anspruch 1, wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

X ist -O-,

R ist H oder Methyl,

R¹ ist H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

x ist eine Zahl von 2 bis 6,

y ist eine Zahl von 20 bis 30,

z ist eine Zahl von 40 bis 100.

3. Monomer (a) gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

X ist -O-,

R ist H oder Methyl,

R¹ ist H oder Methyl;

x ist 4,

y ist eine Zahl von 20 bis 30,

z ist eine Zahl von 55 bis 95.

4. Monomer (a) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reste und Indices die folgenden Bedeutungen haben:

X ist -O-;
 R ist H;
 R¹ ist H
 x ist 4;
 y ist eine Zahl von 23 bis 26;
 z ist eine Zahl von 70 bis 90.

5. Wasserlösliches, hydrophob assoziierendes Copolymer (A), umfassend

- (a) 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomers (a) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4,
 und
 (b) 85,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomers (b), wobei es sich bei mindestens einem der Monomere (b) um ein neutrales, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b1), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N, N'-Dimethyl(meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid handelt;

wobei die Mengenangaben der Monomere (a) und (b) jeweils auf die Gesamtmenge aller bei der Umsetzung eingesetzten Monomere bezogen sind.

6. Copolymer gemäß Anspruch 5, wobei bei der Umsetzung des mindestens einen Monomers (a) mit dem mindestens einen von Monomer (a) verschiedenen hydrophilen Monomer (b) vor der Initiierung der Polymerisationsreaktion mindestens eine weitere, nicht polymerisierbare oberflächenaktive Verbindung (O) eingesetzt wird.

7. Copolymer gemäß Anspruch 5 oder 6, wobei das mindestens eine hydrophile Monomer (b) mindestens zwei verschiedene, monoethylenisch ungesättigte, hydrophile Monomere (b1) und (b2) umfasst, wobei

(b1) wie in Anspruch 5 definiert ist; und

(b2) mindestens ein anionisches, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (2b), welches mindestens eine saure Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -COOH, -SO₃H oder -PO₃H₂ enthält, ist.

8. Copolymer gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei

(b1) wie in Anspruch 5 definiert ist; und

(b2) mindestens ein anionisches, monoethylenisch ungesättigtes hydrophiles Monomer (b2), welches mindestens eine COOH- oder SO₃H-Gruppe enthält, ist.

9. Copolymer gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei

5

(b1) Acrylamid als neutrales hydrophiles Monomer (b1), und

(b2) Acrylsäure oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) ist.

10 10. Copolymer gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei das Copolymer

(a) 1,0 bis 10,0 Gew.-% mindestens eines hydrophob assoziierenden Monomeres (a),

(b) 34,0 bis 75,0 Gew.-% Acrylamid als neutrales hydrophiles Monomer (b1), und

15

(c) 24,0 bis 65,0 Gew.-% Acrylsäure oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) als anionisches hydrophiles Monomer (b2), umfasst

wobei die Mengenangaben jeweils auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer bezogen sind.

20

11. Verwendung von Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 10 bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten.

25 12. Verwendung gemäß Anspruch 11 zur tertiären Erdölförderung, wobei eine wässrige Formulierung der Copolymere in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Gew.-% durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte eingepresst wird und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen wird.

30 13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Formulierung der besagten Copolymere mindestens ein Tensid enthält.

35

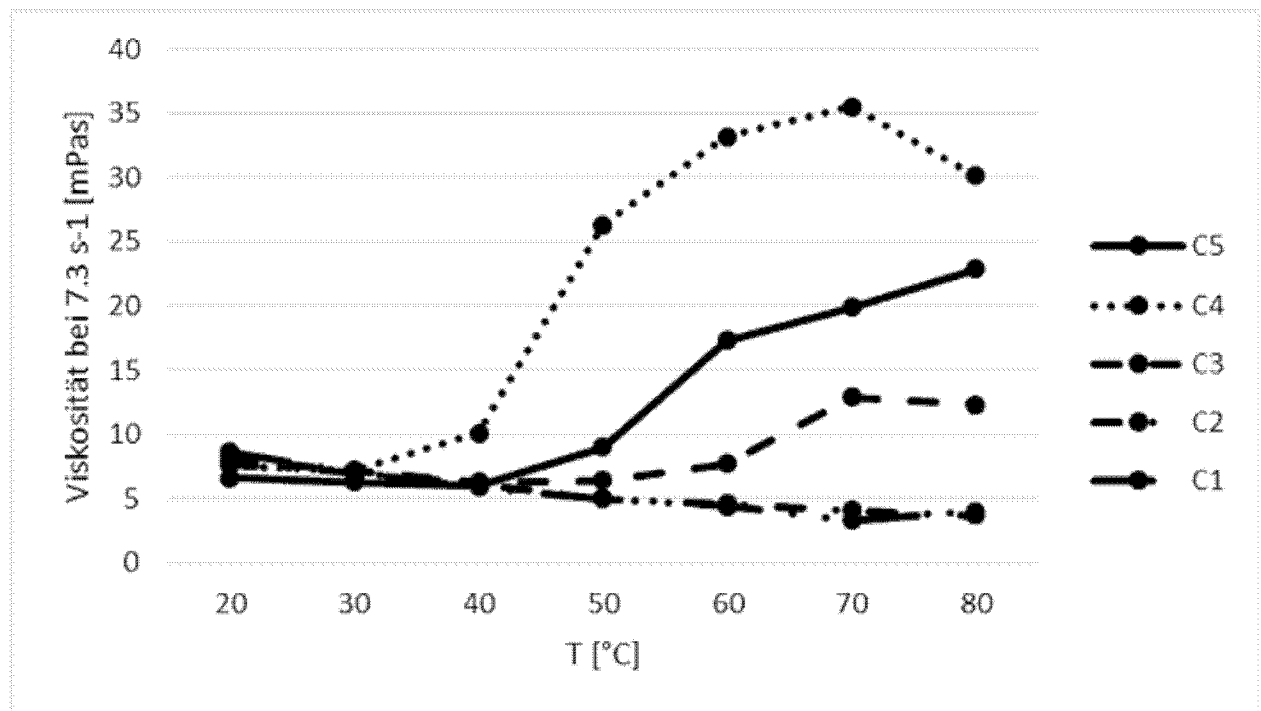


Abb. 1: Brookfield-Viskosität der Copolymere C1 (Vergleich) und C2, C3, C4 und C5 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

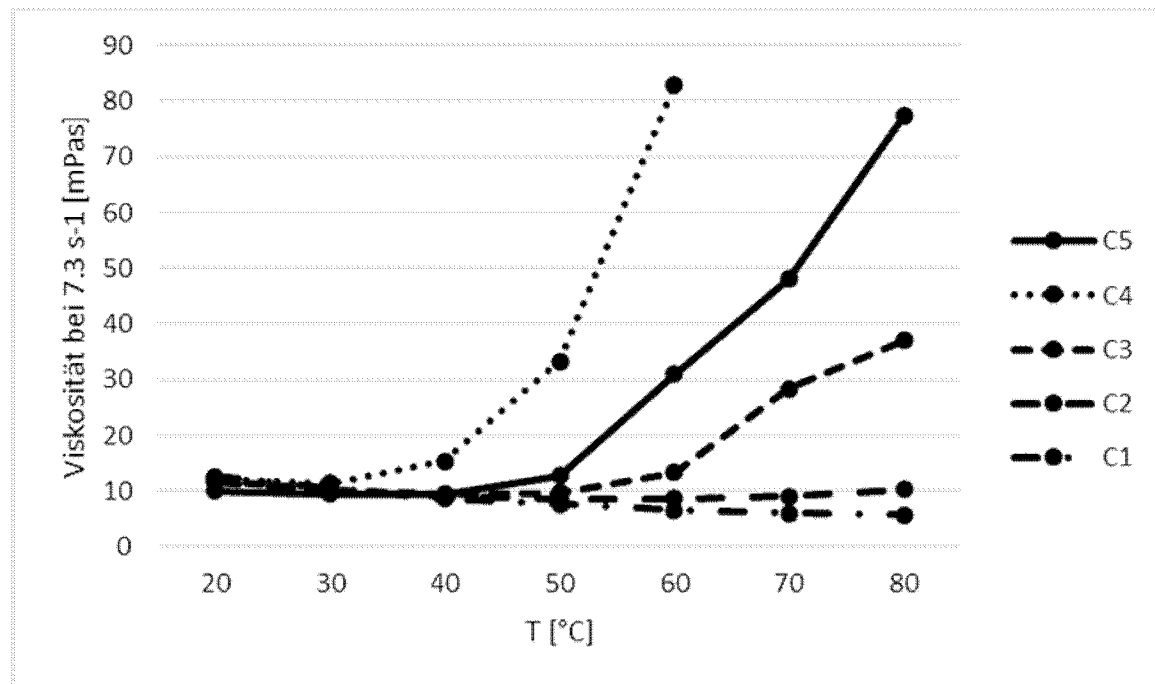


Abb. 2: Brookfield-Viskosität der Copolymere C1 (Vergleich) und C2, C3, C4 und C5 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 2000 ppm.

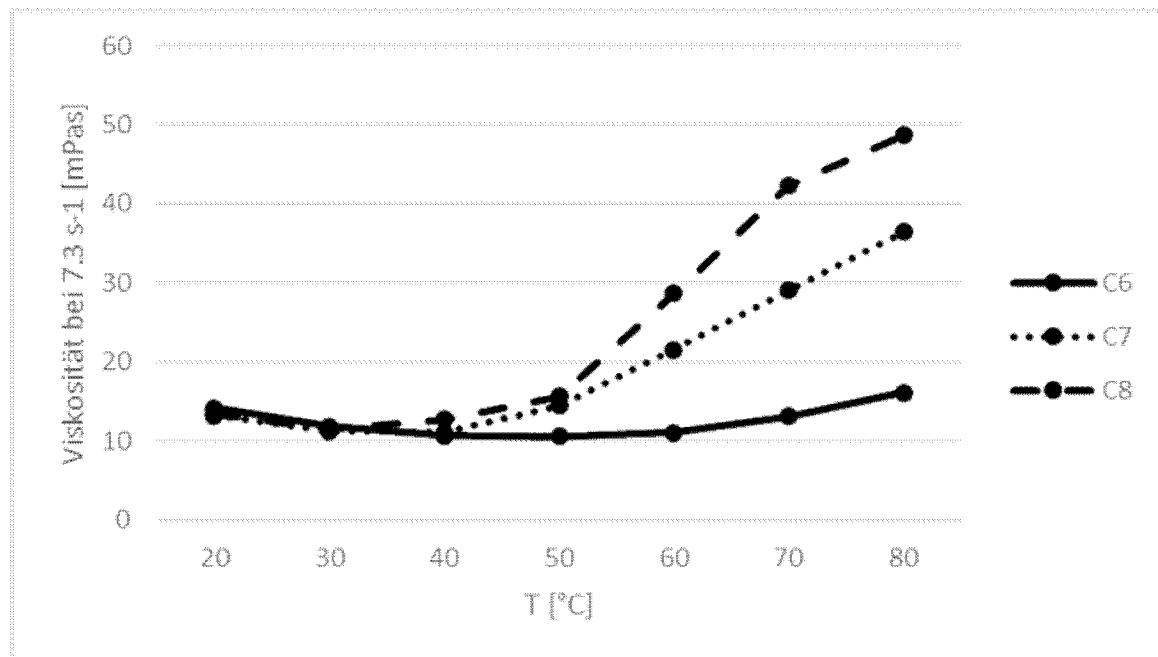


Abb. 3: Brookfield-Viskosität der Copolymere C6, C7 und C8 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

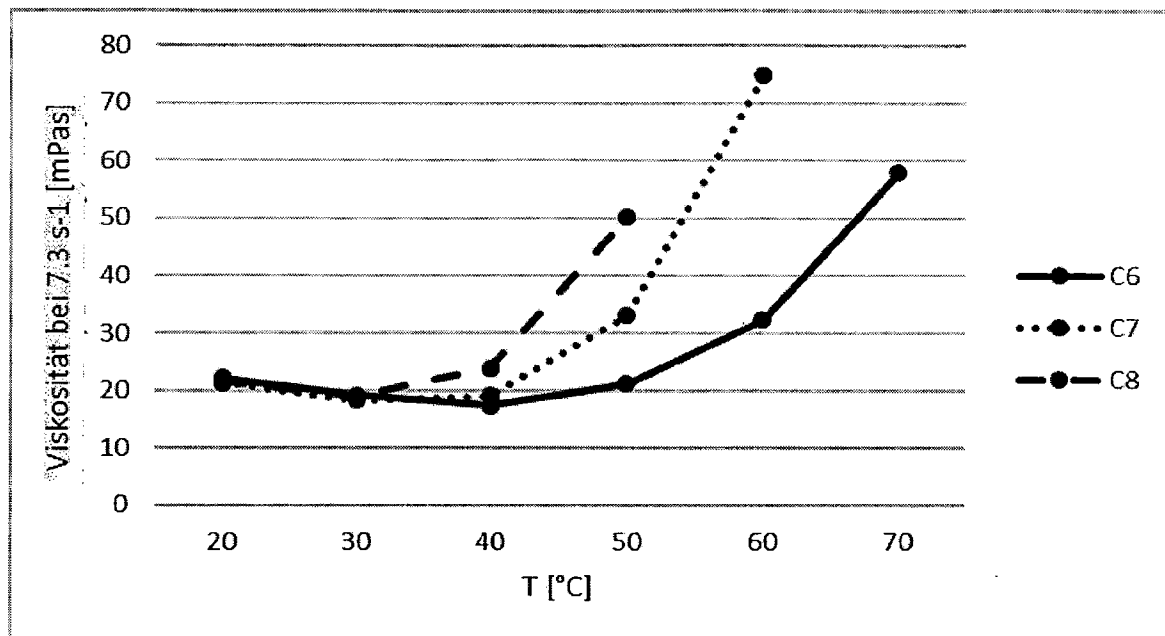


Abb. 4: Brookfield-Viskosität der Copolymere C6, C7 und C8 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 2000 ppm.

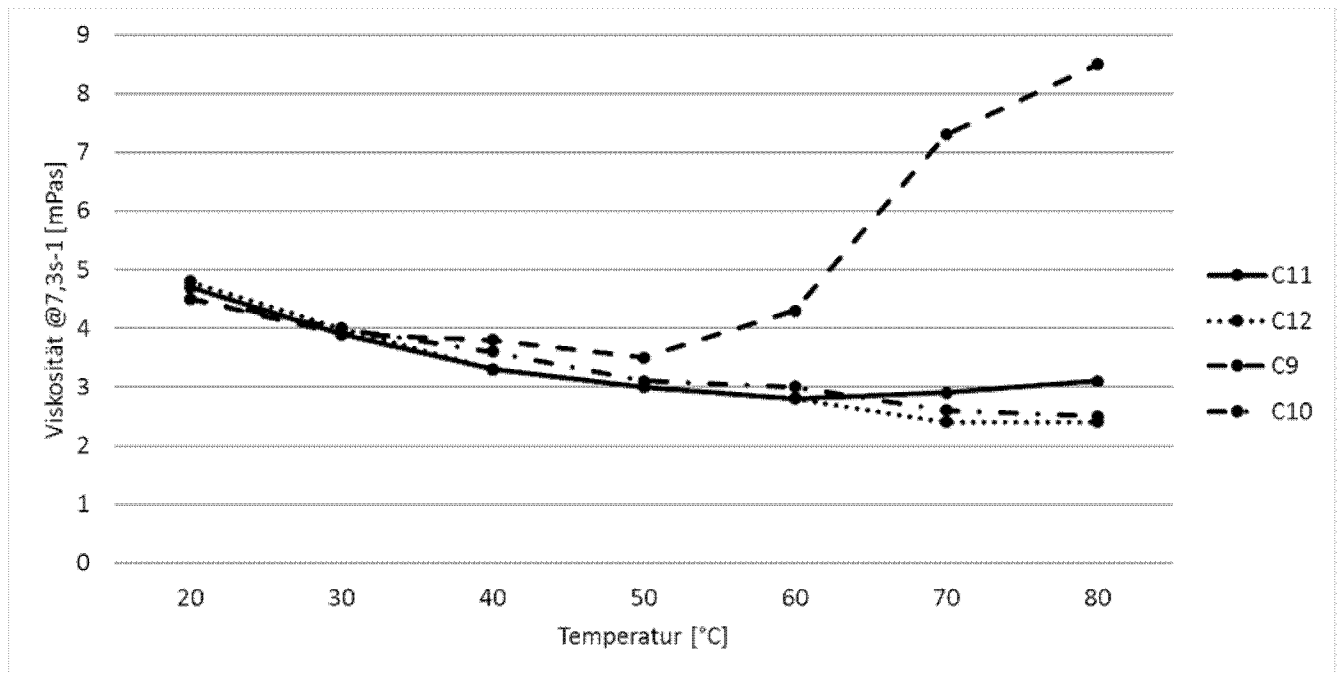


Abb. 5: Brookfield-Viskosität der Copolymere C9, C10, C11, und C12 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1000 ppm.

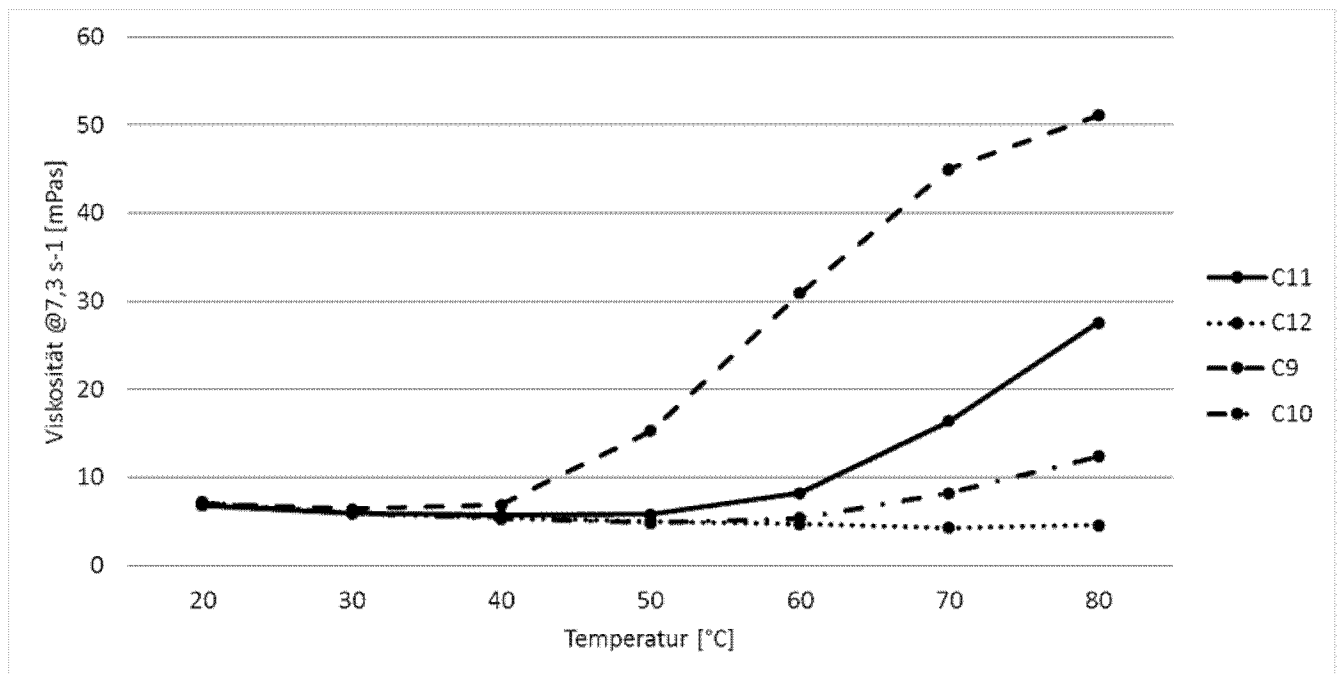


Abb. 6: Brookfield-Viskosität der Copolymere C9, C10, C11, und C12 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 1500 ppm.

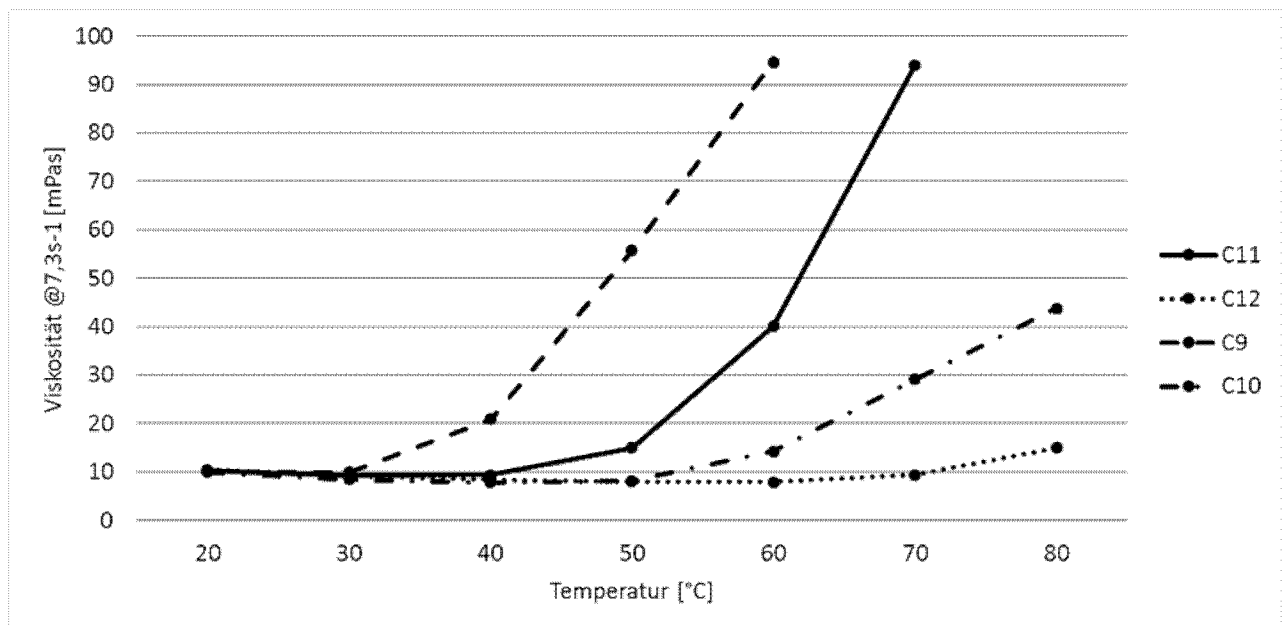


Abb. 7: Brookfield-Viskosität der Copolymere C9, C10, C11, und C12 (erfindungsgemäß) bei einer Copolymer-Konzentration von 2000 ppm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/078971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 8/588**(2006.01)i

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)

C09K; C08F; E21B

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 practicable, 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	EP 2567989 A1 (BASF SE [DE]) 13 March 2013 (2013-03-13) cited in the application claims 1,2; figures 1,2; table 1	1-13
A	CN 103011666 A (UNIV TAIYUAN TECHNOLOGY; BEIJING RUISI BUILDING MATERIALS CO LTD) 03 April 2013 (2013-04-03) claim 1	1-13
A	US 2013203866 A1 (ALEKSANDROVIC-BONDZIC VESNA [DE] ET AL) 08 August 2013 (2013-08-08) paragraphs [0037] - [0045]; claim 1	1-13

☐ 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 application or patent 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

03 December 2019

Date of mailing of the international search report

17 December 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Redecker, Michael

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/078971

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2567989	A1	13 March 2013	AR	076912	A1	20 July 2011
				AU	2010251271	A1	24 November 2011
				BR	PI1012844	A2	06 March 2018
				CA	2760734	A1	25 November 2010
				CN	102439054	A	02 May 2012
				DK	2432807	T3	07 April 2014
				EA	201171416	A1	29 June 2012
				EG	26625	A	09 April 2014
				EP	2432807	A2	28 March 2012
				EP	2567989	A1	13 March 2013
				ES	2448967	T3	17 March 2014
				JP	5705834	B2	22 April 2015
				JP	2012527505	A	08 November 2012
				KR	20120029434	A	26 March 2012
				MY	152754	A	28 November 2014
				PL	2432807	T3	30 June 2014
				UA	104316	C2	27 January 2014
				WO	2010133527	A2	25 November 2010
				ZA	201109260	B	27 February 2013
CN	103011666	A	03 April 2013	NONE			
US	2013203866	A1	08 August 2013	BR	112012030398	A2	09 August 2016
				CN	102906131	A	30 January 2013
				DE	102010022063	A1	01 December 2011
				EP	2576643	A1	10 April 2013
				US	2013203866	A1	08 August 2013
				US	2018319911	A1	08 November 2018
				WO	2011151091	A1	08 December 2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K8/588
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K C08F E21B

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	EP 2 567 989 A1 (BASF SE [DE]) 13. März 2013 (2013-03-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2; Abbildungen 1,2; Tabelle 1 -----	1-13
A	CN 103 011 666 A (UNIV TAIYUAN TECHNOLOGY; BEIJING RUISI BUILDING MATERIALS CO LTD) 3. April 2013 (2013-04-03) Anspruch 1 -----	1-13
A	US 2013/203866 A1 (ALEKSANDROVIC-BONDZIC VESNA [DE] ET AL) 8. August 2013 (2013-08-08) Absätze [0037] - [0045]; Anspruch 1 -----	1-13



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

3. Dezember 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Redecker, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/078971

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2567989	A1	13-03-2013	AR 076912 A1 20-07-2011
			AU 2010251271 A1 24-11-2011
			BR PI1012844 A2 06-03-2018
			CA 2760734 A1 25-11-2010
			CN 102439054 A 02-05-2012
			DK 2432807 T3 07-04-2014
			EA 201171416 A1 29-06-2012
			EG 26625 A 09-04-2014
			EP 2432807 A2 28-03-2012
			EP 2567989 A1 13-03-2013
			ES 2448967 T3 17-03-2014
			JP 5705834 B2 22-04-2015
			JP 2012527505 A 08-11-2012
			KR 20120029434 A 26-03-2012
			MY 152754 A 28-11-2014
			PL 2432807 T3 30-06-2014
			UA 104316 C2 27-01-2014
			WO 2010133527 A2 25-11-2010
			ZA 201109260 B 27-02-2013

CN 103011666	A	03-04-2013	KEINE

US 2013203866	A1	08-08-2013	BR 112012030398 A2 09-08-2016
			CN 102906131 A 30-01-2013
			DE 102010022063 A1 01-12-2011
			EP 2576643 A1 10-04-2013
			US 2013203866 A1 08-08-2013
			US 2018319911 A1 08-11-2018
			WO 2011151091 A1 08-12-2011
