

(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
17. Dezember 2015 (17.12.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/189060 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 8/588 (2006.01) *C07D 207/452* (2006.01)
C07D 207/448 (2006.01) *C08F 222/40* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/062096

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2015 (01.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14171901.3 11. Juni 2014 (11.06.2014) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder: **BITTNER, Christian**; Niederwaldstr. 50, 64625 Bensheim (DE). **LANGLOTZ, Björn**; Bergstraße 15, 83308 Trostberg (DE). **ZIMMERMANN, Tobias**; Forstmeierstraße 23, 83278 Traunstein (DE). **REICHENBACH-KLINKE, Roland**; Gmelchstr. 28, 83278 Traunstein (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, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: AMPHIPHILIC MACROMONOMERS, METHOD FOR PRODUCING AMPHIPHILIC MACROMONOMERS, COPOLYMERS COMPRISING AMPHIPHILIC MACROMONOMERS AND THE USE OF SUCH COPOLYMERS FOR TERTIARY PETROLEUM PRODUCTION

(54) Bezeichnung : AMPHIPHILE MAKROMONOMERE, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMPHIPHILEN MAKROMONOMEREN, COPOLYMERE UMFASSEND AMPHIPHILE MAKROMONOMERE SOWIE VERWENDUNG DERARTIGER COPOLYMERE FÜR DIE TERTIÄRE ERDÖLFÖRDERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for tertiary petroleum production using water-soluble hydrophobically associating copolymers which comprise acrylamide or acrylamide derivatives and amphiphilic macromonomers based on acrylamide and/or maleic acid imides or amides and/or itaconic acid imides or amides. The invention also relates to water-soluble hydrophobically associating copolymers and macromonomers of the aforementioned types, and to the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung unter Verwendung von wasserlöslichen, hydrophob assoziierenden Copolymeren, welche Acrylamid bzw. Acrylamid-Derivate sowie amphiphile Makromonomere auf Basis von Acrylamid und/oder Maleinsäureimiden bzw. -amiden und/oder Itaconsäureimiden bzw. -amiden umfassen. Die Erfindung betrifft weiterhin derartige wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymere, derartige Makromonomere und deren Herstellung.



WO 2015/189060 A1

Amphiphile Makromonomere, Verfahren zur Herstellung von amphiphilen Makromonomeren, Copolymere umfassend amphiphile Makromonomere sowie Verwendung derartiger Copolymere für die tertiäre Erdölförderung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur tertiären Erdölförderung unter Verwendung von wasserlöslichen, hydrophob assoziierenden Copolymeren, welche Acrylamid bzw. Acrylamid-Derivate sowie amphiphile Makromonomere auf Basis von Acrylamid und/oder Maleinsäureimiden bzw. -amiden und/oder Itaconsäureimiden bzw. -amiden umfassen. Die Erfindung betrifft weiterhin derartige wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymere, derartige Makromonomere und deren Herstellung.

Zu den Techniken der tertiären Erdölförderung gehört das so genannte „Polymerfluten“. Beim Polymerfluten presst man durch die Injektionsbohrungen eine wässrige Lösung eines wasserlöslichen, 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 in etwa die gleiche Viskosität aufweist wie das Erdöl wird die Gefahr verringert, dass die Polymerformulierung ohne Effekt zur Produktionsbohrung durchbricht. Somit erfolgt die Mobilisierung des Erdöls viel gleichmäßiger als bei der Verwendung von dünnflüssigem Wasser und zusätzliches Erdöl kann 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.

Es ist bekannt hydrophob assoziierende Copolymere zum Polymerfluten einzusetzen. Unter „hydrophob assoziierenden Copolymeren“ versteht der Fachmann wasserlösliche Polymere, welche seiten- oder endständig hydrophobe Gruppen aufweisen, wie beispielsweise längere Alkylketten. In wässriger Lösung können derartige hydrophobe Gruppen mit sich selbst oder mit anderen hydrophobe Gruppen aufweisenden Stoffen assoziieren. Hierdurch wird ein assoziatives Netzwerk gebildet, welches eine (zusätzliche) verdickende Wirkung hervorruft. Einzelheiten zur Verwendung hydrophob assoziierender Copolymere zur tertiären Erdölförderung sind beispielsweise im Übersichtsartikel von Taylor, K.C. und Nasr-EI-Din, H.A. in J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280 beschrieben.

Copolymere umfassend amphiphile Makromonomere und deren Verwendung für die tertiäre Erdölförderung sind prinzipiell bekannt.

- 40 WO 85/03510 A1 offenbart wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymere mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 800 000 g/mol bis 3 Mio g/mol sowie deren Verwendung zur tertiären Erdölförderung. Die Copolymere umfassen 40 bis 99,9 mol% Acrylamid, 0 bis 50 mol% Acrylsäure und 0,1 bis 10 mol% eines Makromonomers der allgemeinen Formel

$H_2C=CH-COO-(EO)_{5-40}-R$, wobei EO für Ethylenoxygruppen und R für einen Alkylrest mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen steht. Das Makromonomer wird hergestellt durch Ethoxylierung eines Alkohols R-OH gefolgt von Umsetzung mit einem reaktiven Acrylsäurederivat wie (Meth)acrylsäureanhydrid. Da bei der Ethoxylierung des Alkohols als Nebenprodukt Polyethylenoxid $HO-(CH_2CH_2O)_nOH$ entsteht, entstehen bei der Umsetzung mit (Meth)acrylsäureanhydrid zwangsläufig vernetzende Monomere $H_2C=CH-CO-O-(CH_2CH_2O)_nO-CO-CH=CH_2$. Diese führen bei der Polymerisation zu signifikanten Gelanteilen im Polymer. Bei Polymerfluten muss die Polymerlösung auch durch feine Poren mit einer Größe von nur wenigen μm in der Formation fließen können. Hierbei wirken aber schon kleine Gelanteile äußerst störend und können zum Verstopfen der Formation führen.

Zur Lösung des Problems offenbart WO 2010/133527 A2 hydrophob assoziierende Copolymere mit einem anderen Typ von amphiphilen Makromonomeren, und zwar Makromonomeren auf Basis von Vinylethern. Copolymere mit diesen Makromonomeren weisen einen viel geringeren Gelanteil auf und eignen sich daher besser zum Polymerfluten. Die Makromomere weisen die allgemeine Formel $H_2C=CH-O-R-O-(EO)_{10-150}(AO)_{5-15}R'$ auf, wobei EO für Ethylenoxygruppen, AO für Alkylenoxygruppen mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, R für eine verknüpfende Gruppe und R' für H oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen steht. Grund für den geringeren Gelanteil ist das Herstellverfahren für das Makromonomer: Man geht von einem Vinylether $H_2C=CH-O-R-OH$ aus, der ethoxyliert und alkoxyliert und danach optional vernetzt wird. Eventuell als Nebenprodukt entstehendes Polyethylenoxid wird nicht mehr mit einem Doppelbindungen aufweisenden Reagenz umgesetzt.

Die Makromomere auf Basis von Vinylethern lassen sich allerdings nicht oder zumindest nur schlecht homopolymerisieren. Es lassen sich daher beispielsweise keine Blockcopolymere mit diesen Makromonomeren herstellen. Zur Erleichterung der Copolymerisation mit Acrylamid wäre es weiterhin wünschenswert, amphiphile Acrylamid-Derivate zur Verfügung zu haben, welche sich nach dem gleichen Grundprinzip synthetisieren lassen, nämlich durch Alkoxylierung einer geeigneten ethylenisch ungesättigten Verbindung.

WO 00/77058 A1 offenbart Copolymere für bauchemische Anwendungen, welche mindestens 3 verschiedene Monomere umfassen. Bei den Monomeren handelt es sich um (a) ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. Derivate davon, (b) alkoxylierte Vinylalkohole oder Allylalkohole bzw. ω -Hydroxy-1-olefine, sowie (c) von (a) verschiedenen Carbonsäurederivaten. Bei Carbonsäurederivaten (a) kann es sich unter anderem um Acrylamidderivate $H_2C=C(R^1)-NH-(AO)_nR^2$ handeln, wobei AO für ein C_2 - bis C_4 -Alkylenoxid, n für 0 bis 200 und R^1 für H oder Methyl und R^2 für H oder einen aliphatischen C_1 - bis C_{20} -Kohlenwasserstoffrest steht. Weiterhin kann es sich bei Carbonsäurederivaten um Itaconsäurederivate der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^1)-[CO-NH-(AO)_nR^2][CH_2-CONH-(AO)_nR^2]$ handeln, wobei R^1 , R^2 und n wie oben definiert sind. Ölfeldanwendungen sind nicht erwähnt, ebenso ist nicht erwähnt.

- JP 2001019512 A2 offenbart ein Copolymer umfassend eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure sowie ein Monomer der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^1)-CO-NH-R^2-(AO)_n-R^3$, wobei es sich bei AO um C_2 - bis C_4 Alkylenoxide handelt und n für 1 bis 200 steht. R^1 steht für H oder Methyl, R^2 für eine C_1 - bis C_{20} -Alkylengruppe und R^3 für H oder eine C_1 - bis C_{50} -Alkyl- oder Alkylphenylgruppe. Die Schrift offenbart weiterhin die Verwendung des Copolymers als Zement-Dispergator. Ölfeldanwendungen sind nicht erwähnt.
- WO 2005/090416 A1 offenbart ein Copolymer, welches Amid- und Estergruppen aufweist, welches durch Umsetzung eines (Meth)acrylsäure Homo- oder Copolymers mit einer Monohydroxyverbindung bei bis zu $200^\circ C$ erhältlich ist, gefolgt von Umsetzung der neben den Estergruppen gebildeten Anhydridgruppen mit einem Monoamin. Das Monoamin kann auch alkoxyliert sein, aber es wird nicht offenbart, dass die Polyalkoxygruppe Blockstruktur mit einer hydrophoben terminalen Gruppe aufweisen kann.
- EP 1 609 770 A2 offenbart hydraulisch abbindbare Klebemörtel, welche neben dem hydraulischen Bindemittel ein polymeres Fließmittel auf Basis von ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren umfassen. Hierbei kann es sich unter anderem um Maleinsäure, Maleinsäureimid, Maleinsäuremonoamid, Itaconsäure, Itaconsäureimid oder Itaconsäuremonoamid handeln.
- WO 2007/125073 A1 offenbart Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie einem (Meth)acrylamidderivat und deren Verwendung zur Verhinderung von Ablagerungen sowie für Ölfeldanwendungen. Als (Meth)acrylamidderivat wird $H_2C=C(R)-CO-N[-(CHR^1-CHR^2-O)-H]_2$ eingesetzt, wobei R^1 und R^2 für H oder C_1 -bis C_4 -Alkyl stehen. Die Schrift offenbart aber weder Copolymere mit Acrylamid bzw. Acrylamid-Derivaten noch, dass die Polyalkoxygruppe Blockstruktur mit einer hydrophoben terminalen Gruppe aufweisen kann. In den Beispielen werden ausschließlich mit Ethylenoxid alkoxylierte Moleküle offenbart.
- WO 2012/049037 A1 offenbart Zusammensetzungen enthaltend ein Pestizid sowie ein Copolymer umfassend Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. Derivate davon sowie ethylenisch ungesättigte Ether. Bei Carbonsäurederivaten kann es sich unter anderem um Acrylamidderivate $H_2C=C(R^1)-NH-(AO)_nR^2$ handeln, wobei AO für ein C_2 - bis C_4 -Alkylenoxid, n für 0 bis 200 und R^1 für H oder Methyl und R^2 für H oder einen aliphatischen C_1 - bis C_{20} -Kohlenwasserstoffrest steht. Weiterhin kann es sich bei Carbonsäurederivaten um Itaconsäurederivate der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^1)-[-CO NH-(AO)_nR^2][-CH_2-CONH-(AO)_nR^2]$ handeln, wobei R^1 , R^2 und n wie oben definiert sind.
- WO 2013/107976 A1 offenbart ein wasserlösliches Copolymer umfassend kationische Monomere sowie Monomere der allgemeinen Formel $H_2C=C(R^1)-Z-(CH_2CH_2O)_nR^2$. Z steht hierbei für $-COO-$ oder $-CO-NH-$, n für eine Zahl von 2 bis 200 und R^2 für H oder einen optional Heteroatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Schrift

4

offenbart auch die Verwendung des Copolymers für kosmetische Anwendungen. Ölfeldanwendungen sind jedoch nicht offenbart.

5 Alkoxylierte Acrylamide, ggf. mit einer terminalen Kohlenwasserstoffgruppe sind gemäß Stand der Technik prinzipiell bekannt. Keine der zitierten Anmeldungen beschreibt aber amphiphile Acrylamidderivate mit einer hydrophilen Gruppe und einer terminalen hydrophoben Gruppe, welche sich zur Herstellung hydrophob assoziierender Copolymere, insbesondere hydrophob assoziierender Copolymere für die tertiäre Erdölförderung eignen.

10 Aufgabe der Erfindung war es hydrophob assoziierende Copolymere mit amphiphilen Makromonomeren auf Basis Carbonsäureamiden bzw. -imiden zur Verfügung zu stellen.

15 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gefunden, bei dem man eine wässrige Formulierung umfassend mindestens ein wasserlösliches Copolymer (P) durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte injiziert und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnimmt, wobei das wasserlösliche Copolymer (P) mindestens

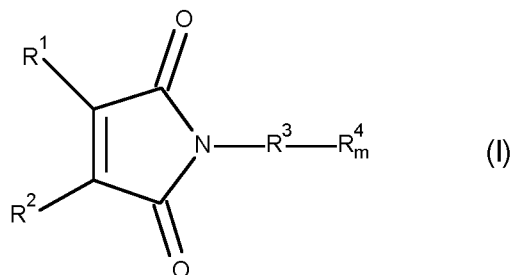
20 (A) 30 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines neutralen, monethylenisch ungesättigten, hydrophilen Monomers (A), ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethyl(meth)acrylamid oder N-Methylol(meth)acrylamid, sowie

25 (B) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Makromonomers (B), mindestens umfassend –neben der monoethylenisch ungesättigten Gruppe– eine hydrophile Gruppe und eine hydrophobe Gruppe, umfasst,

wobei es sich bei mindestens einem Makromonomer (B) um ein Makromonomer ausgewählt aus der Gruppe von

30

(B1) Makromonomeren (B1) der allgemeinen Formel (I)



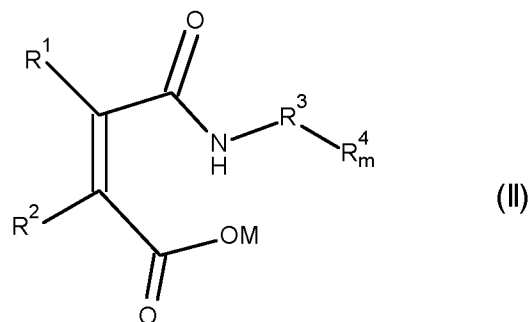
wobei die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

35

5

- R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,
- R^3 eine verknüpfende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-R^5-O-$, $-R^5-N(R^6)-$ und $-R^5-N(R^{5a}-O)_2$, wobei R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^{5a} für eine Alkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^6 für eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe steht,
- R^4 eine Gruppe R^{4a} oder R^{4b} ,
- R^{4a} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^7)O)_y-(CH_2CH_2O)_zR^8$, wobei
 R^7 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 R^8 für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,
 x für eine Zahl von 10 bis 50,
 y für eine Zahl von 5 bis 30, und
 z für eine Zahl von 0 bis 15 steht,
- R^{4b} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_l-R^9$, wobei
 R^9 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 l für eine Zahl von 10 bis 50 steht,
- m die Zahl 1, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um eine Einfachbindung, $-R^5O-$ oder $-R^5N(R^6)-$ handelt, oder die Zahl 2, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um $-R^5N<$ handelt,

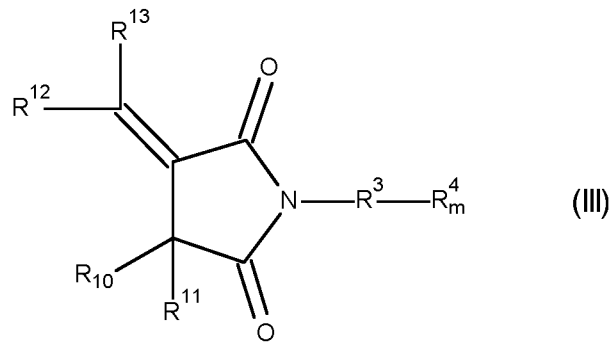
(B2) Makromonomeren (B2) der allgemeinen Formel (II)



5 wobei R^1, R^2, R^3, R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben und M für H oder ein Kation steht,

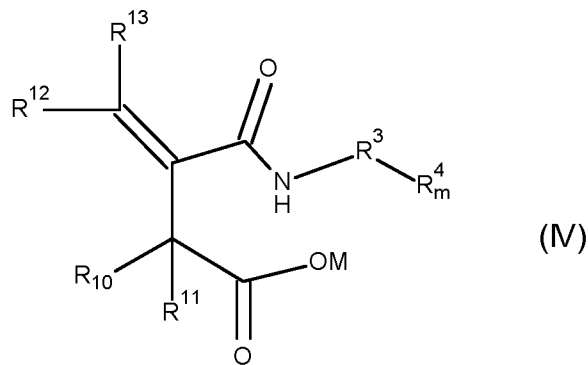
(B3) Makromonomeren (B3) der allgemeinen Formel (III)

6



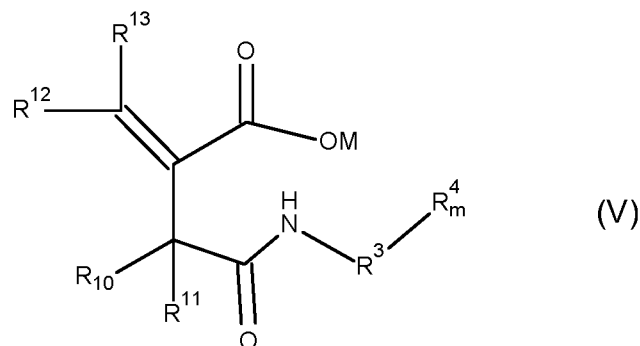
wobei R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben, und die Reste R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für H oder eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe stehen,

5 (B4) Makromonomeren (B4) der allgemeinen Formel (IV)



wobei R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

(B5) Makromonomeren (B5) der allgemeinen Formel (V)

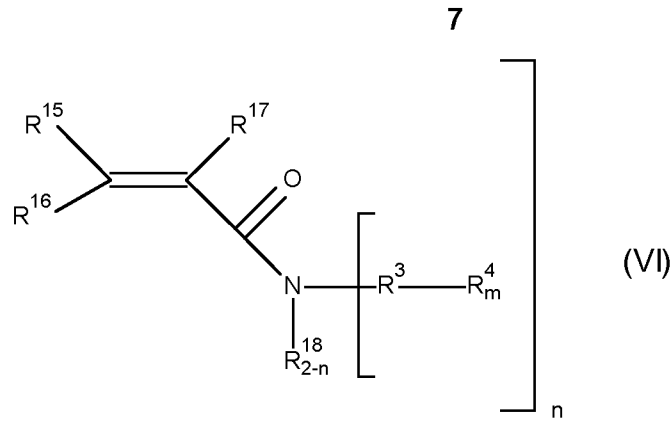


10

wobei R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und m die oben geschilderte Bedeutung haben, und

(B6) Makromonomeren (B6) der allgemeinen Formel (VI)

15



wobei R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,
 R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, R¹⁷ für
 H oder eine Methylgruppe, R¹⁸ für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe stehen und n
 für 1 oder 2 steht,

handelt, und wobei weiterhin

- das Copolymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 1*10⁶ g/mol bis 30*10⁶ g/mol aufweist, und
- die Menge des Copolymers in der wässrigen Formulierung 0,02 bis 2 Gew.-% be-
trägt.

Weiterhin wurden die genannten wasserlöslichen Copolymere, die genannten Makromonomere
 sowie Verfahren zur Herstellung derartiger Makromonomere gefunden.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Wasserlösliche Copolymere (P)

Für das erfindungsgemäße Verfahren zur Erdölförderung wird eine wässrige Formulierung min-
 destens eines verdickenden, wasserlöslichen Copolymers (P) eingesetzt, durch eine Injektions-
 bohrung in eine Erdöllagerstätte injiziert und der Lagerstätte durch mindestens eine Produkti-
 onsbohrung Rohöl entnommen. Ein derartiges Verfahren wird auch als „Polymerfluten“ be-
 zeichnet.

Das erfindungsgemäße bzw. das erfindungsgemäß verwendete Copolymer (P) ist ein hydro-
 phob assoziierendes Copolymer. Der Begriff „hydrophob assoziierende Copolymere“ ist dem
 Fachmann prinzipiell bekannt. Es handelt sich hierbei um wasserlösliche Copolymere, welche
 neben hydrophilen Molekülteilen hydrophobe Gruppen aufweisen. In wässriger Lösung können
 die hydrophoben Gruppen mit sich selbst oder mit anderen, hydrophobe Gruppen aufweisenden
 Stoffen aufgrund zwischenmolekularer Kräfte assoziieren. Hierdurch entsteht ein durch zwi-

schenmolekulare Kräfte geknüpftes polymeres Netzwerk, welches die viskositätserhöhende Wirkung der Copolymere verstärkt.

5 Im Idealfalle sollten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar 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 in Wasser bei Raumtemperatur bei den Einsatzbedingungen mindestens 25 g/l betragen.

10 Erfindungsgemäß umfasst das wasserlösliche, hydrophob assoziierende Copolymer 30 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines neutralen, monethylenisch ungesättigten, hydrophilen Monomers (A), bevorzugt Acrylamid sowie 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten, amphiphilen Makromonomers (B) umfassend –neben der monoethylenisch ungesättigten Gruppe- eine hydrophile und eine hydrophobe Gruppe. Darüber hinaus können
15 selbstverständlich noch weitere ethylenisch ungesättigte Monomere vorhanden sein.

Monomere (A)

20 Erfindungsgemäß umfasst das Copolymer (P) mindestens ein neutrales, monethylenisch ungesättigtes, hydrophiles Monomer (A), ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethyl(meth)acrylamid oder N-Methylol(meth)acrylamid. Bevorzugt handelt es sich um (Meth)acrylamid, insbesondere um Acrylamid. Sofern Gemische verschiedener Monomere (A) eingesetzt werden, sollte es sich bei zumindest 50 mol% der Monomere (A) um (Meth)acrylamid, bevorzugt Acrylamid handeln.

25 Erfindungsgemäß beträgt die Menge der Monomere (A) 30 bis 99,99 Gew.-% bezüglich der Summe aller Monomere im Copolymer (P), bevorzugt 30 bis 99,9 Gew.-% und beispielsweise 35 bis 99,5 Gew.-%.

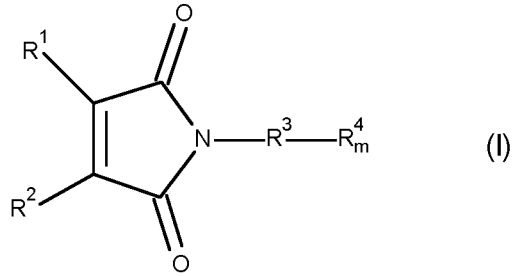
30 Makromonomere (B)

Das Copolymer (P) umfasst mindestens ein amphiphiles, monoethylenisch ungesättigtes Makromonomer (B) umfassend –neben der monoethylenisch ungesättigten Gruppe- eine hydrophile Gruppe und eine hydrophobe Gruppe.

35 Erfindungsgemäß handelt es sich bei mindestens einem der Makromonomeren (B) um ein Makromonomer ausgewählt aus der Gruppe der Makromonomere (B1) bis (B6).

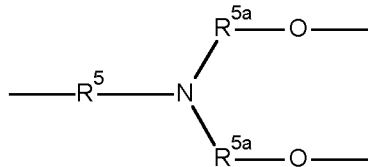
Makromonomere (B1)

40 Die Makromonomere (B1) weisen die allgemeine Formel (I)



auf, wobei die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

- R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt H oder eine Methylgruppe und besonders bevorzugt H,
- R^3 eine verknüpfende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-R^5-O-$, $-R^5-N(R^6)-$ und $-R^5-N(-R^{5a}-O-)_2$. Bei der Gruppe $-R^5-N(-R^{5a}-O-)_2$ sind ein Rest R^5 sowie zwei Reste $-R^{5a}O-$ mit dem Stickstoffatom verknüpft, wie nachfolgend dargestellt wird



Es handelt sich also um ein dreiwertige, verknüpfende Gruppe, während es sich im Falle von $-R^5-O-$ und $-R^5-N(R^6)-$ um zweiwertige verknüpfende Gruppen handelt. Insbesondere kann es sich um eine verknüpfende Gruppe $-R^5-O-$ oder $-R^5-N(R^6)-$, bevorzugt eine verknüpfende Gruppe $-R^5-O-$ handeln.

R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine 1,2-Ethylengruppe $-CH_2CH_2-$ oder eine 1,3-Ethylengruppe $-CH_2CH_2CH_2-$.

R^{5a} steht für eine Alkylengruppe mit zwei bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen und insbesondere eine 1,2-Ethylengruppe $-CH_2CH_2-$.

R^6 steht für eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt eine Methylgruppe.

R^4 eine Gruppe R^{4a} oder R^{4b} .

R^{4a} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^7)O)_y-(CH_2CH_2O)_zR^8$.

10

Hierbei steht R^7 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen.

R^8 steht für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt H oder eine Methylgruppe und besonders bevorzugt H.

x steht für eine Zahl von 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 35, besonders bevorzugt 15 bis 30, ganz besonders bevorzugt 20 bis 28 und beispielsweise 23 bis 26.

y steht für eine Zahl von 5 bis 30, insbesondere 5 bis 25, bevorzugt 7 bis 25, besonders bevorzugt 8 bis 20 und beispielsweise 8 bis 18 oder beispielsweise 12 bis 20.

z steht für eine Zahl von 0 bis 15, insbesondere 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 8, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 und beispielsweise 1,5 bis 3,5.

R^{4b} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_l-R^9$.

Hierbei steht R^9 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen. Es kann sich um aliphatische und/oder aromatische, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 12 bis 32 C-Atomen. Beispielsweise kann es sich um n-Alkylgruppen wie n-Octyl-, n-Decyl- oder n-Dodecylgruppen, Phenylgruppen sowie insbesondere substituierte Phenylgruppen handeln. Bei Substituenten an den Phenylgruppen kann es sich um Alkylgruppen, beispielsweise C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen handeln, bevorzugt um Styrylgruppen. Besonders bevorzugt ist eine Tristyrylphenylgruppe.

l steht für eine Zahl von 10 bis 50, bevorzugt 10 bis 35.

m steht für 1 oder 2, je nach Art der verknüpfenden Gruppe, und zwar steht m für die Zahl 1, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um eine Einfachbindung, $-R^5O-$ oder $-R^5N(R^6)-$ handelt, oder m steht für die Zahl 2, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um eine dreiwertige verknüpfende Gruppe $-R^5N<$ handelt.

Bevorzugt sind Makromonomere (B1) der allgemeinen Formel (I), bei denen

R^1 für H steht,

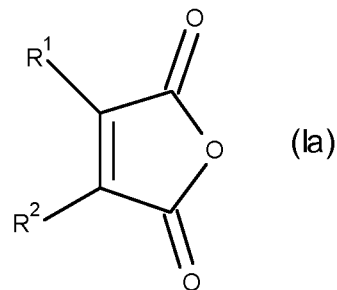
R^2 für H steht, und

R³ für eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von -CH₂CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂-O-, -CH₂CH₂-N(CH₂CH₂O-)₂- oder -CH₂CH₂CH₂-N(CH₂CH₂O-)₂- steht.

Herstellung der Makromonomere (B1)

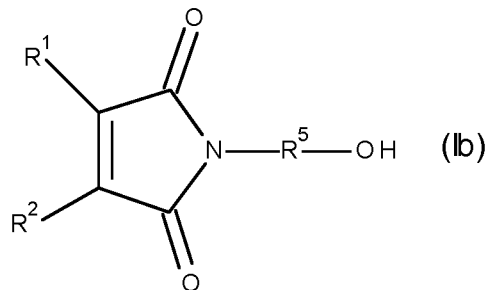
5 Die Herstellung der Makromonomere (B1) erfolgt erfindungsgemäß ausgehend von optional alkylsubstituiertem Maleinsäureanhydrid der Formel (Ia), wobei R¹ und R² die obige Bedeutung haben, einschließlich der jeweils bevorzugten Reste R¹ und R². Bevorzugt handelt es sich um Maleinsäureanhydrid, d.h. R¹ und R² stehen jeweils für H.

10



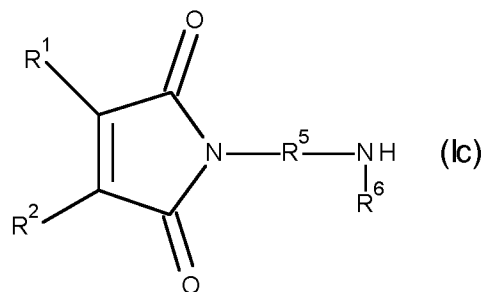
In einem ersten Schritt (S0) wird Maleinsäureanhydrid mittels geeigneter Reagenzien zu einem R³-substituierten Maleinsäureimid umgesetzt.

15 Die Umsetzung kann mit einem Aminoalkohol H₂N-R⁵-OH erfolgen. Hierbei eine Verbindung (Ib) gebildet.

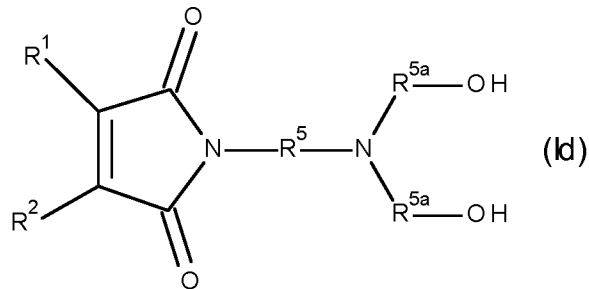


Die Umsetzung kann weiterhin mit einem Aminoalkylmonoalkylamin H₂N-R⁵-N(R⁶)H erfolgen.

20 Hierbei wird eine Verbindung (Ic) gebildet.



Die Umsetzung kann weiterhin mit einem Aminoalkylbis(hydroxyalkyl)amin $H_2N-R^5-N(-R^{5a}-OH)_2$ erfolgen. Hierbei wird eine Verbindung (Id) gebildet.

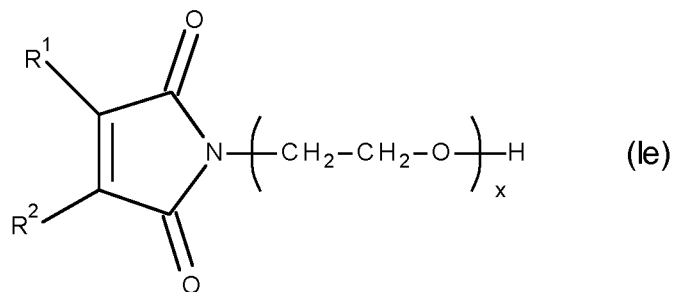


5 Bei der Umsetzung wird jeweils Wasser abgespalten. Als Temperatur für die Umsetzung des Maleinsäureanhydrids wird vorzugsweise eine Reaktionstemperatur oberhalb von $80^\circ C$, besonders bevorzugt oberhalb von $100^\circ C$ und ganz besonders bevorzugt oberhalb von $120^\circ C$ gewählt.

10 Anschließend werden die Verbindungen (Ib), (Ic) oder (Id) mit den Gruppen R^{4a} bzw. R^{4b} versehen.

Zur Herstellung von Makromonomeren (B1) mit Gruppen R^{4a} , d.h.

15 $-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^7)O)_y-(CH_2CH_2O)_zR^8$, werden die Verbindungen (Ib) bis (Id) zunächst einmal mit der gewünschten Menge Ethylenoxid umgesetzt (Schritt S1). Hierbei entsteht ein ethoxyliertes Maleinimid. Die folgende Formel (Ie) zeigt exemplarisch ein ethoxyliertes Ausgangsprodukt (Ib), wobei R^5 in diesem Fall $-CH_2CH_2-$ entspricht.



20 Die Verbindung (Ie) soll auch als $MI-(CH_2CH_2O)_xH$ abgekürzt werden. Verwendet man (Id) als Ausgangsmaterial, dann werden zwei Polyethoxygruppen eingeführt.

25 Die Verbindung (Ie) wird anschließend mit der gewünschten Menge mindestens eines C_4- bis C_{12} -Alkylenoxids umgesetzt (Schritt S2). Bevorzugt wird mindestens ein C_4- bis C_6 -Alkylenoxid eingesetzt und insbesondere Butylenoxid (d.h. $R^7 = \text{Ethyl}$) und/oder Pentenoxid (d.h. $R^7 = \text{Propyl}$). Bei den Alkylenoxiden handelt es sich –wie in den obigen Formeln dargestellt– bevorzugt um 1-Alkylenoxide, sie können aber auch andere Isomere umfassen, welche von obiger Formel

ebenfalls umfasst sein sollen. Bei der Umsetzung mit dem Alkylenoxid entsteht ein Produkt MI- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^7)\text{O})_y\text{H}$ (If).

- Das Produkt (If) kann optional in einem weiteren Schritt nochmals mit einer geringen Menge
- 5 Ethylenoxid umgesetzt werden (Schritt S3). Hierbei entsteht MI- $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^7)\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ (Ig). Überraschenderweise beeinträchtigt eine kurze terminale Gruppe aus Ethylenoxideinheiten nicht das Assoziieren von Polymeren mit derartigen Makromonomeren in wässriger Lösung.
- 10 Für den Fachmann ist klar, dass es sich bei einer Alkoxylierung um einen statistischen Prozess handelt, d.h. die Werte von x, y, und z sind Durchschnittswerte über alle Einzelmoleküle. Da die Anzahl z terminaler Ethoxygruppen relativ klein ist und die Reaktivität von terminalen Gruppen – $\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^7)\text{OH}$ gegenüber Ethylenoxid geringer ist als die Reaktivität von terminalen Gruppen – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ bildet sich bei der abschließenden Etoxylierung häufig ein Gemisch aus MI-
- 15 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^7)\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{H}$ und $\text{MI}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^7)\text{O})_y\text{H}$.

- Sofern eine terminale Gruppe R^8 gewünscht ist, bei der R^8 nicht für H steht, d.h. R^8 für C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, kann die terminale OH-Gruppe mittels geeigneter Alkylierungsreagenzien verethert werden (Schritt S4). Dies kann mit dem Fachmann prinzipiell bekannten, üblichen Alky-
- 20 lierungsmitteln erfolgen, beispielsweise Alkylsulfaten. Zur Veretherung mit Methylgruppen kann insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat eingesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei R^8 um H, d.h. die terminale Gruppe wird nicht verethert.

- 25 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 Alkoxyolate sowie die Orientierung von Alkylenoxideinheiten in einer Polyetherkette beeinflussen kann.

- 30 Die Alkoxylierung kann insbesondere durch basenkatalysierte Alkoxylierung vorgenommen werden. Im ersten Schritt (S1) können die als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindungen (Ia) bis (Id) in einem Druckreaktor mit Alkalihydroxiden, bevorzugt Kaliumhydroxid oder mit Alkalialkoholaten wie beispielsweise Natriummethylat versetzt werden. Durch verminderten Druck
- 35 (bspw. <100 mbar) und/oder Erhöhung der Temperatur (30 bis 150 °C) kann noch in der Mischung vorhandenes Wasser entfernt werden. Anschließend wird mit Inertgas (z.B. Stickstoff) inertisiert und in einem ersten Schritt wird Ethylenoxid bei Temperaturen von 120 bis 160 °C, bevorzugt 130 bis 150 °C schrittweise zugegeben. Die Zugabe erfolgt typischerweise innerhalb von 5 bis 15 h, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll. Nach Beendigung der Zu-
- 40 gabe lässt man das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise nachreagieren, beispielsweise für ½ h bis 1 h.

In einem zweiten Schritt (S2) dosiert man anschließend die C₄- bis C₁₂ Alkylenoxide schrittweise zu. Die Reaktionstemperatur in der zweiten Stufe kann beibehalten werden oder auch verändert werden, wobei es sich bewährt hat, in der 2. Stufe eine Temperatur von 135 °C nicht zu überschreiten. Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr, insbesondere bei längeren Reaktionszeiten, dass bei der Alkoxylierung in geringen Mengen vernetzende Nebenprodukte gebildet werden. Derartige Nebenprodukte sind höchst unerwünscht, denn sie führen in der Polymerisation zu einem Anstieg von Gelanteilen im Polymer.

Sofern das Makromonomer eine terminale Gruppe umfassend Ethylenoxideinheiten aufweisen soll, gibt man in einem dritten Schritt (S3) dann nochmals Ethylenoxid zu. Der Schritt S3 erfolgt insbesondere ohne weitere Zugabe eines alkalischen Katalysators und wird insbesondere bei einem Druck im Bereich von 1 bis 7 bar, bevorzugt von 1 bis 5 bar, und einer Temperatur im Bereich von 120 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt von 125 bis 135 °C, durchgeführt. Die Ethoxylierung in Schritt S3 erfolgt insbesondere über einen Zeitraum von 0,5 bis 7 h, insbesondere 0,5 bis 5 h, bevorzugt von 0,5 bis 4 h.

Die Alkoxylierung kann bei aminfreien-Edukten optional 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 das Ausgangsmaterial mit dem Katalysator versetzt werden, die Mischung wie oben beschrieben entwässert und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Üblicherweise werden nicht mehr als 250 ppm Katalysator bzgl. der Mischung eingesetzt, und 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 das Ausgangsmaterial mit dem Katalysator versetzt, die Mischung wie oben beschrieben entwässert werden und mit den Alkylenoxiden wie beschrieben umgesetzt werden. Am Ende der Reaktion kann der saure Katalysator durch Zugabe einer Base, beispielsweise KOH oder NaOH neutralisiert und bei Bedarf abfiltriert werden.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform kann man die Alkoxylierung gemäß dem nachfolgenden bevorzugten Verfahren vornehmen.

Hierbei wird Schritt S1 unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K1 enthaltend KOMe und/oder NaOMe 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 0,01 bis 0,5 mol%, bezogen auf die eingesetzte Verbindung der Formel (Ib), (Ic) oder (Id) 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 120 °C bis 130 °C durchgeführt wird.

In Schritt S3 wird zumindest ein Teils des Zwischenproduktes mit Ethylenoxid umgesetzt.

Die im Folgenden genannten bevorzugten Bedingungen (z.B. Druck- und/oder Temperaturbereiche) bei den Umsetzungen in den Schritten S1, S2 und S3 bedeuten, dass der jeweilige Schritt ganz oder teilweise bei den angegebenen Bedingungen durchgeführt wird.

Bevorzugt umfasst Schritt S1 zunächst die Umsetzung der Ausgangsprodukte ausgewählt aus (Ia) bis (Id) mit dem alkalischen Katalysator K1. Typischerweise wird dazu das Ausgangsprodukt in einem Druckreaktor mit einem alkalischen Katalysators K1 versetzt. Durch verminderten Druck von typischerweise kleiner 100 mbar, bevorzugt im Bereich von 30 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.

Bevorzugt umfasst Schritt S1 die Zugabe von Ethylenoxid sowie optional geringen Mengen an höheren Alkylenoxiden zu der Mischung aus Ausgangsmaterial und alkalischem Katalysator K1. Nach Beendigung der Zugabe des Ethylenoxids lässt man das Reaktionsgemisch typischerweise nachreagieren. Die Zugabe inklusive optionaler Entspannungen (zwischenzeitliche Reduzierung des Druckes von beispielsweise 6 auf 3 bar absolut) sowie inklusive Nachreaktion erfolgt typischerweise über einen Zeitraum von 2 bis 36 h, bevorzugt von 5 bis 24 h, insbesondere bevorzugt von 5 bis 15 h, besonders bevorzugt von 5 bis 10 h.

Schritt S1 erfolgt typischerweise bei Temperaturen von 120 bis 160 °C, bevorzugt von 130 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 140 bis 150 °C. Insbesondere umfasst Schritt S1 die Zugabe des Ethylenoxids zu der Mischung aus den Ausgangsmaterialien (Ia) bis (Id) und alkalischem Katalysator K1 bei einer Temperatur von 120 bis 160 °C, besonders bevorzugt von 140 bis 150 °C.

Bevorzugt erfolgt die Zugabe des Ethylenoxids zu der Mischung den Ausgangsmaterialien (Ia) bis (Id) und alkalischem Katalysator K1 bei einem Druck im Bereich von 1 bis 7 bar, bevorzugt im Bereich von 1 bis 6 bar. Um den sicherheitstechnischen Bedingungen gerecht zu werden, wird die Zugabe in Schritt S1 typischerweise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 4 bar, bevorzugt 1 bis 3,9 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 3,1 bar oder in einer weiteren Ausführung

der Erfindung von 3 bis 6 bar, durchgeführt. Insbesondere werden die Zugabe an Ethylenoxid und/oder die Nachreaktion bei dem oben genannten Druck durchgeführt.

5 Bevorzugt umfasst Schritt S1 die Zugabe des Ethylenoxids zu einer Mischung aus den Ausgangsmaterialien 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 5 bar, bevorzugt bei 1 bis 4 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 3,9 bar. Insbesondere umfasst der oben angegebene Zeitraum die Zugabe an Ethylenoxid und/oder die Nachreaktion.
10 tion.

Insbesondere kann die Umsetzung der Ausgangsmaterialien (Ib), (Ic) oder (Id) unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K1 enthaltend KOMe (Kaliummethanolat) und/oder Natriummethanolat (NaOMe) gemäß Schritt S1 des bevorzugten Verfahrens in einem oder mehreren Ethoxylierungsschritten erfolgen.
15

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei Schritt S1 die folgenden Teilschritte umfasst:

- Umsetzung der Ausgangsmaterialien (Ib), (Ic) oder (Id) mit dem alkalischen Katalysator K1,
- 20 • Umsetzung der Mischung aus der Ausgangsmaterialien (Ib), (Ic) oder (Id) 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,

25 Weiterhin bevorzugt ist ein Verfahren wie oben beschrieben, wobei Schritt S1 die folgenden Teilschritte umfasst:

- Umsetzung der Ausgangsmaterialien (Ib), (Ic) oder (Id) mit dem alkalischen Katalysator K1,
- 30 • Umsetzung der Mischung der Ausgangsmaterialien (Ib), (Ic) oder (Id) 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 30 bis 100 mbar und/oder Erhöhung der Temperatur typischerweise im Bereich von 30 bis 150 °C,
- 35 • 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.

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.

5

In einer weiteren 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.

10

15 In einer weiteren 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.

20

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 die eingesetzte Verbindung (Ib), (Ic), (Id) eingehalten wird, um die Zersetzung der monoethylenisch ungesättigten Verbindung (Ib), (Ic), (Id) zu vermeiden. Bevorzugt ist die Konzentration an Kalium-Ionen in Schritt S1 kleiner oder gleich 0,4 mol% bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Alkohols A1, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,4 mol%.

25

Wird KOMe in einer solchen Menge zugegeben, dass die Konzentration über 0,9 mol% bezogen auf den alkoxylierten Alkohol (IV) (Produkt des Verfahrensschritts S1) liegt, so wird KOMe bei dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der Makromomere (B) vor Schritt S2 ganz oder teilweise abgetrennt, um eine Kalium-Ionen-Konzentration von weniger als 0,9 mol% in Verfahrensschritt S2 zu erhalten. Dies kann beispielsweise erfolgen indem der alkoxylierte Alkohol nach Schritt S1 isoliert und optional gereinigt wird.

30

35 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird KOMe in einer solchen Menge eingesetzt, dass die Konzentration an Kalium-Ionen nach der Umsetzung in Schritt S1 bereits kleiner oder gleich 0,9 mol% bezogen auf (IV) beträgt.

Schritt S2 des bevorzugten Verfahrens umfasst die Umsetzung des ethoxylierten Ausgangsmaterials mit mindestens einem C₄- bis C₁₂-Alkylenoxid unter Zugabe eines alkalischen Katalysators K2.

40

Bevorzugt umfasst Schritt S2 zunächst die Umsetzung des ethoxylierten Ausgangsmaterials mit dem alkalischen Katalysator K2. Typischerweise wird dazu der Alkohol in einem Druckreaktor mit dem alkalischen Katalysators K2 versetzt. Durch verminderten Druck von typischerweise kleiner 100 mbar, bevorzugt im Bereich von 30 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.

Bevorzugt umfasst Schritt S2 die Zugabe des mindestens einen C₄- bis C₁₂-Alkylenoxids zu der oben beschriebenen Mischung aus ethoxylierten Ausgangsmaterialien, z.B. einer Verbindung (Ie)) und alkalischem Katalysator K2. Nach Beendigung der Zugabe des Alkylenoxids lässt man das Reaktionsgemisch typischerweise nachreagieren. Die Zugabe inklusiver optionaler Entspannung sowie inklusive Nachreaktion erfolgt typischerweise über einen Zeitraum von 2 bis 36 h, bevorzugt von 5 bis 30 h, insbesondere bevorzugt von 10 bis 28 h, besonders bevorzugt von 11 bis 24 h.

Bei dem bevorzugten Herstellverfahren ist die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt S2 kleiner oder gleich 0,9 mol%, bevorzugt kleiner 0,9 mol%, bevorzugt von 0,01 bis 0,9 mol%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,6 mol%, bezogen auf das ethoxylierte Ausgangsmaterial.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt S2 0,01 bis 0,5 mol% bezogen auf das eingesetzte ethoxylierte Ausgangsmaterial.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Konzentration an Kalium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt S2 kleiner oder gleich 0,9 mol%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mol%, bezogen auf das ethoxylierte Ausgangsmaterial und die Umsetzung in Schritt S2 wird bei Temperaturen von 120 bis 130 °C durchgeführt.

Der alkalische Katalysator K2 enthält bevorzugt mindestens eine alkalische Verbindung ausgewählt aus Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallhydroxiden, Alkalimetallalkanolaten (insbesondere C1 bis C6 Alkanolate, bevorzugt Methanolat und/oder Ethanolat), Erdalkalialkanolaten (insbesondere C1 bis C6 Alkanolate, bevorzugt Methanolat und/oder Ethanolat). Bevorzugt enthält der Katalysator K2 mindestens eine basische Natrium-Verbindung, insbesondere ausgewählt aus NaOH, NaOMe, und NaOEt, besonders bevorzugt NaOMe oder NaOH. Als Katalysator K2 kann eine Mischung der genannten alkalischen Verbindungen eingesetzt werden, bevorzugt besteht der Katalysator K2 aus einer der genannten basischen Verbindungen oder Mischungen der genannten alkalischen Verbindungen. Häufig wird eine wässrige Lösung der alkalischen Verbindungen eingesetzt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht der alkalische Katalysator K2 aus NaOMe oder aus einer Lösung von NaOMe in Methanol (MeOH).

Typischerweise kann eine Lösung von 20 bis 50 Gew.-% NaOMe in Methanol (MeOH) eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der Katalysator K2 kein KOMe.

5 Bevorzugt wird in Schritt S2 ein Katalysator K2 enthaltend mindestens eine basische Natrium-Verbindung, insbesondere ausgewählt aus NaOH, NaOMe, und NaOEt eingesetzt, wobei die Konzentration an Natrium-Ionen bei der Umsetzung in Schritt S2 im Bereich von 3,5 bis 12 mol%, bevorzugt von 3,5 bis 10 mol%, besonders bevorzugt von 3,5 bis 7 mol%, ganz besonders bevorzugt von 4 bis 6 mol%, bezogen auf das eingesetzte ethoxylierte Ausgangsmaterial.

10 Die Umsetzung in Schritt S2 wird bei einer Temperatur von kleiner oder gleich 135 °C, bevorzugt bei kleiner oder gleich 130 °C durchgeführt. Bevorzugt wird die Umsetzung in Schritt S2 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. Insbesondere umfasst Schritt S2 die Zugabe mindestens eines C₄- bis C₁₂-Alkylenoxids zu einer Mischung dem
15 ethoxylierten Ausgangsmaterial und alkalischem Katalysator K2 bei einer Temperatur von kleiner oder gleich 135 °C, bevorzugt bei kleiner oder gleich 130 °C, insbesondere bei Temperaturen von 100 bis 135 °C, bevorzugt bei 120 bis 130 °C.

20 Bevorzugt wird Schritt S2 bei einem Druck im Bereich von 1 bis 6 bar, bevorzugt von 1 bis 3,1 bar durchgeführt. Um den sicherheitstechnischen Bedingungen gerecht zu werden, wird die Umsetzung in Schritt S2 bevorzugt bei einem Druck im Bereich kleiner oder gleich 3,1 bar (bevorzugt 1 bis 3,1 bar) durchgeführt, falls die Summe aller Kohlenstoffatome in den Resten R⁶, R⁷, R⁸, und R⁹ 2 beträgt oder bei einem Druck von kleiner oder gleich 2,1 bar (bevorzugt 1 bis 2,1 bar) durchgeführt, falls die Summe aller Kohlenstoffatome in den Resten R⁶, R⁷, R⁸, und R⁹
25 mehr als 2 beträgt. Insbesondere werden die Zugabe C₄- bis C₁₂-Alkylenoxiden und/oder die Nachreaktion bei dem oben genannten Druck durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Schritt S2 in einem Druckbereich von 3 bis 6 bar absolut durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführung kann der Schritt S2 in einem Druckbereich von 0,2 bar bis 3,1 bar umgesetzt werden.

30 Bevorzugt umfasst Schritt S2 die Zugabe des mindestens einen C₄- bis C₁₂-Alkylenoxids zu einer Mischung aus ethoxyliertem Ausgangsmaterial und alkalischem Katalysator K2 bei einem Druck im Bereich 1 bis 3,1 bar.

35 Besonders bevorzugt wird Schritt S2 bei einem Druck im Bereich von 1 bis 3,1 bar (bevorzugt bei den oben genannten Drücken) und bei einer Temperatur von 120 bis 130 °C durchgeführt.

40 Bevorzugt umfasst Schritt S2 die Zugabe (inklusive Nachreaktionszeit) des mindestens einen C₄- bis C₁₂-Alkylenoxids zu einer Mischung aus ethoxyliertem Ausgangsmaterial und alkalischem Katalysator K2 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 bevor-

zugt über einen Zeitraum von 11 bis 24 h, und bei einem Druck von kleiner oder gleich 3,1 bar (bevorzugt bei den oben genannten Drücken).

Schritt S3 erfolgt insbesondere ohne weitere Zugabe eines alkalischen Katalysators. Der Schritt S3 wird insbesondere bei einem Druck im Bereich von 1 bis 7 bar, bevorzugt von 1 bis 6 bar, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 3 bis 6 bar absolut und einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140 °C, bevorzugt von 120 bis 140 °C, besonders bevorzugt von 120 bis 135 °C, durchgeführt. Die Ethoxylierung im Schritt S3 erfolgt insbesondere über einen Zeitraum von 0,5 bis 7 h, insbesondere 1 bis 5 h, bevorzugt von 1 bis 4 h.

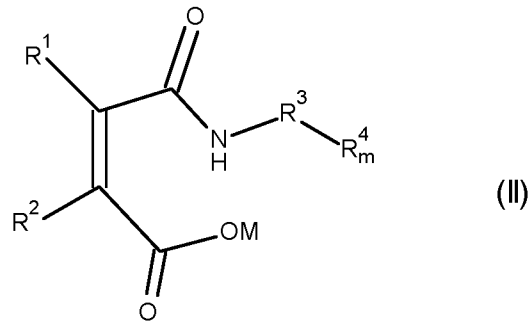
Bevorzugt umfasst Schritt S3 die Zugabe von Ethylenoxid zu der Reaktionsmischung nach Schritt S2 ohne weitere Aufarbeitung und/oder Druckentspannung. Nach Beendigung der Zugabe des Ethylenoxids lässt man das Reaktionsgemisch typischerweise nachreagieren. Die Zugabe inklusiver optionaler Entspannung sowie inklusive Nachreaktion erfolgt typischerweise über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 h, insbesondere 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt 4 bis 8 h.

Die Durchführung Schritts S3 bewirkt im Regelfalle, dass nach Schritt S2 eventuell noch in der Reaktionsmischung vorhandenes C₄- bis C₁₂-Alkylenoxid zumindest teilweise abreagiert und somit zumindest teilweise entfernt wird. Es ist selbstverständlich möglich C₄- bis C₁₂-Alkylenoxide, die nach Schritt S2 noch nicht abreagiert sind, durch eine Druckentspannung und/oder Temperaturerhöhung nach Schritt S2 zu entfernen.

Zur Herstellung von Makromonomeren (B1) mit Gruppen R^{4b}, d.h. $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r\text{-R}^9$, werden die Verbindungen (Ib) bis (Id) zunächst einmal mit der gewünschten Menge Ethylenoxid umgesetzt. Die Ethoxylierung kann wie oben beschrieben durchgeführt werden. Hierbei entstehen wie oben beschrieben, die entsprechenden ethoxylierten Produkte, beispielsweise (Ie). Die terminale Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ wird anschließend in einem weiteren Schritt zu $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}^9$ verethert. Dies kann durch Umsetzung mit Dialkylsulfaten (z.B. Dimethylsulfat) oder entsprechenden Alkylhalogeniden (Methylchlorid) erfolgen.

Makromonomere (B2)

Die Makromonomere (B2) weisen die allgemeine Formel (II)



5 auf, wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben und M für H oder ein Kation steht.

Bei dem Kation handelt es sich um Kationen $1/a M^{a+}$, wobei a die Ladung ist und den Wert 1, 2 oder 3 aufweisen kann. Beispiele bevorzugter Kationen umfassen Alkalimetallionen wie Na^+ und K^+ oder NH_4^+ bzw. organische Ammoniumionen. Weitere Beispiele umfassen Erdalkalimetallionen wie beispielsweise Mg^{2+} oder Ca^{2+} .

10

Bevorzugt sind Makromonomere (B2) der allgemeinen Formel (II), bei denen

15 R^1 für H steht,
 R^2 für H steht, und
 R^3 für eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2-N(CH_2CH_2O)-$ oder $-CH_2CH_2CH_2-N(CH_2CH_2O)_2-$ steht.

Die Herstellung der Makromonomere (B2) kann insbesondere ausgehend von Makromonomere (B1) durch hydrolytische Öffnung des Maleinimidrings erfolgen.

20

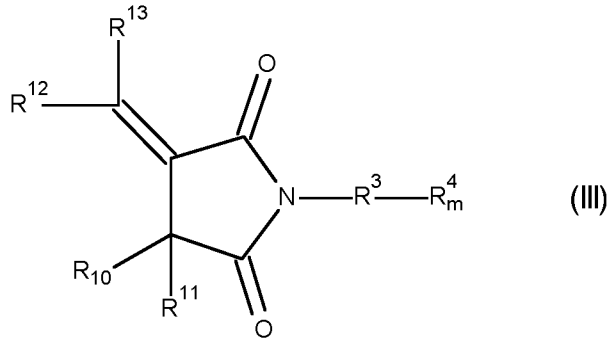
Dies kann nach Herstellung der Makromonomere (B1) in einem weiteren Verfahrensschritt erfolgen. Eine derartige Ringöffnung kann aber u.U. als Nebenreaktion im Zuge der Alkoxylierung erfolgen.

25 In einer alternativen Ausführungsform kann man das als Ausgangsmaterial verwendete, optional substituierte Maleinsäureanhydrid bei Temperaturen von weniger als $80^\circ C$ mit den oben geschilderten Aminen umsetzen. Unter diesen Bedingungen findet in der Regel keine Umsetzung mehr zum Imid statt, sondern es kann zur Bildung eines Amids und einer freien Carbonsäure kommen. Die freie Carbonsäure kann anschließend in ein Salz umgewandelt werden, und anschließend kann wie oben beschrieben alkoxyliert werden.

30

Makromonomere (B3)

Die Makromonomere (B3) weisen die allgemeine Formel (III)

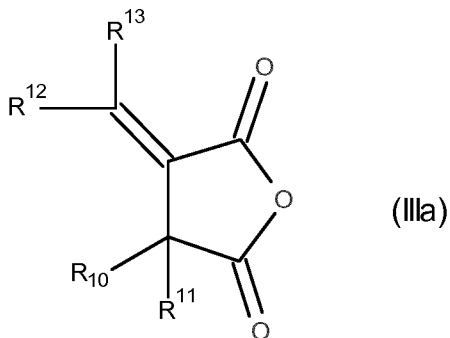


5 auf, wobei R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben, und die Reste R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für H oder eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt H oder Methyl und besonders bevorzugt H stehen.

10 Bevorzugt sind Makromonomere (B3) der allgemeinen Formel (III), bei denen

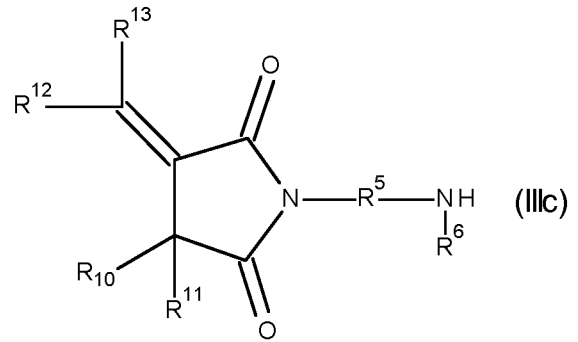
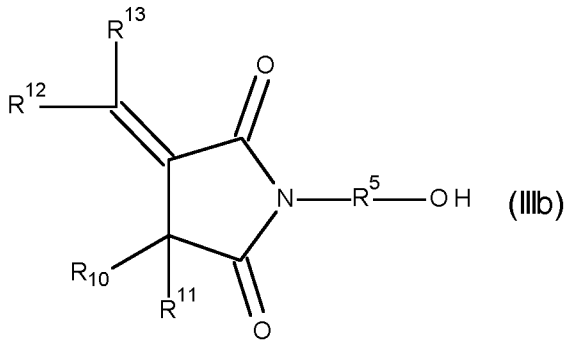
- R^{10} für H,
 R^{11} für H,
 R^{12} für H,
 15 R^{13} für H, und
 R^3 für eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_2\text{-}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_2\text{-}$ steht.

20 Die Herstellung der Makromonomere (B3) erfolgt erfindungsgemäß ausgehend von optional alkylsubstituiertem Itaconsäureanhydrid Formel (IIIa), wobei R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} die geschilderte Bedeutung haben, einschließlich der jeweils bevorzugten Reste. Bevorzugt handelt es sich um Itaconsäureanhydrid, d.h. R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} stehen jeweils für H.

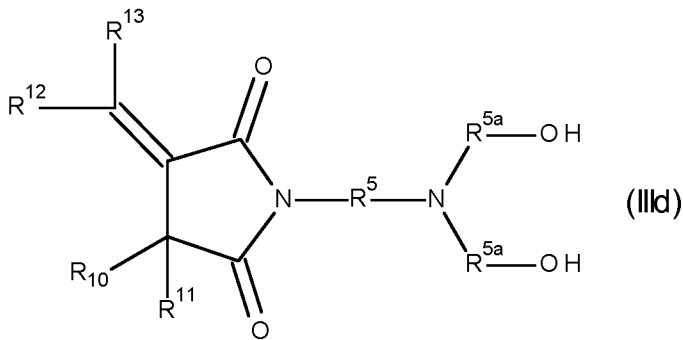


25 In einem ersten Schritt (S0) wird –gegebenenfalls substituiertes- Itaconsäureanhydrid mittels geeigneter Reagenzien zu einem R^3 -substituierten Itaconsäureimid umgesetzt. Die erfolgt wie beim Makromonomer (B1) beschrieben mit Aminoalkoholen $\text{H}_2\text{N-R}^5\text{-OH}$, Aminoalkylmo-

noalkylaminen $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^5-\text{N}(\text{R}^6)\text{H}$ oder Aminoalkylbis(hydroxyalkyl)aminen $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^5-\text{N}(-\text{R}^{5a}-\text{OH})_2$, wobei je nach Art der verknüpfenden Gruppe die Verbindungen (IIIb), (IIIc) oder (IIId) gebildet werden (Schritt S0).



5



Die Modifizierung mit einer verknüpfenden Gruppe kann wie oben für die Makromonomere (B1) beschrieben erfolgen.

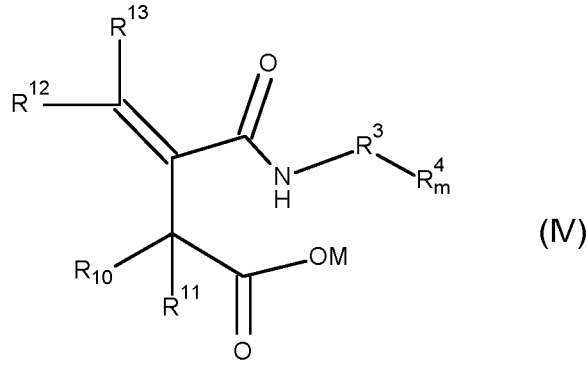
10

Anschließend werden die Verbindungen (IIIb), (IIIc) oder (IIId) mit den Gruppen R^{4a} bzw. R^{4b} versehen. Auch dies kann nach den oben beschriebenen Verfahren erfolgen, einschließlich der jeweils bevorzugten Varianten.

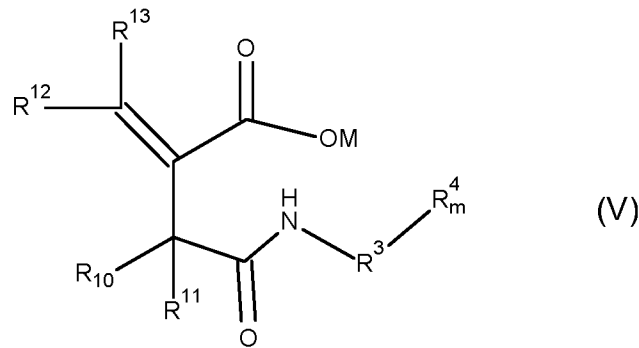
15

Makromonomere (B4) und (B5)

Die Makromonomere (B4) weisen die allgemeine Formel (IV) auf,



und die Makromonomere (B5) weisen die allgemeine Formel (V)



5 auf, wobei R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und m jeweils die oben geschilderte Bedeutung haben und M für H oder ein Kation steht.

Bei dem Kation handelt es sich um Kationen $1/a M^{a+}$, wobei a die Ladung ist und den Wert 1, 2 oder 3 aufweisen kann. Beispiele bevorzugter Kationen umfassen Alkalimetallionen wie Na^+ und K^+ oder NH_4^+ bzw. organische Ammoniumionen. Weitere Beispiele umfassen Erdalkalimetallionen wie beispielsweise Mg^{2+} oder Ca^{2+} .

10

Bevorzugt sind Makromonomere (B4) der allgemeinen Formel (IV) bzw. (B5) der allgemeinen Formel (V), bei denen

15

R^{10} für H,
 R^{11} für H,
 R^{12} für H,
 R^{13} für H, und

20

R^3 für eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2-N(CH_2CH_2O)_2-$ oder $-CH_2CH_2CH_2-N(CH_2CH_2O)_2-$ steht.

Die Herstellung der Makromonomere (B4) und (B5) kann insbesondere ausgehend von Makromonomeren (B3) durch hydrolytische Öffnung des Itaconsäureimidrings erfolgen. Je nachdem, an welcher Stelle der Ring gespalten wird, entstehen die Makromonomere (B4) oder (B5). Ins-

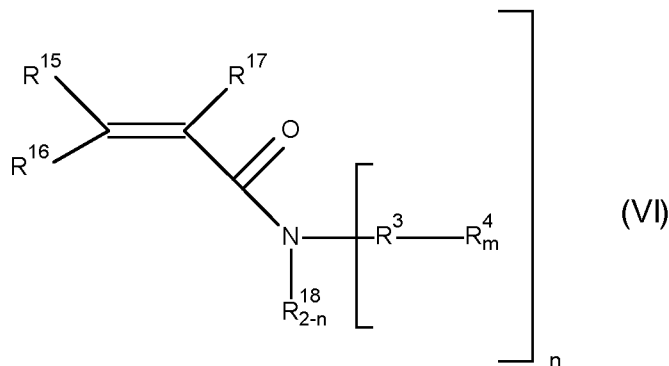
25

besondere kann ein Gemisch aus (B4) und (B5) gebildet werden. Selbstverständlich kann das Gemisch auch aufgetrennt werden.

- 5 Die hydrolytische Ringöffnung kann nach Herstellung der Makromonomere (B3) in einem weiteren Verfahrensschritt erfolgen. Eine derartige Ringöffnung kann aber u.U. als Nebenreaktion im Zuge der Alkoxylierung erfolgen.

Makromonomere (B6)

- 10 Die Makromonomere (B6) weisen die allgemeine Formel (VI)



auf, wobei R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben.

- 15 R^{15} und R^{16} stehen unabhängig voneinander für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, insbesondere H oder eine Methylgruppe und bevorzugt für H.

R^{17} steht für H oder eine Methylgruppe, bevorzugt für H.

- 20 R^{18} steht für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.

n steht für 1 oder 2, bevorzugt für 1. Bei $n = 1$ weist der Amid-Stickstoff einen Substituenten - R^3 - R^4_m sowie eine Gruppe R^{18} auf, und bei $n = 2$ weist der Amid-Stickstoff zwei Substituenten -

- 25 R^3 - R^4_m auf, während die Gruppe R^{18} gar nicht vorhanden ist.

Bevorzugt sind Makromonomere (B6) der allgemeinen Formel (VI), bei denen

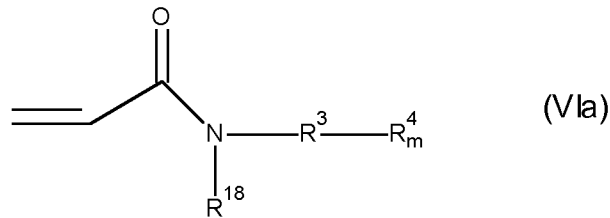
R^{15} für H steht,

R^{16} für H steht,

- 30 R^{17} für H oder für eine Methylgruppe steht, und

R^3 für eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_2\text{-}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_2\text{-}$ steht.

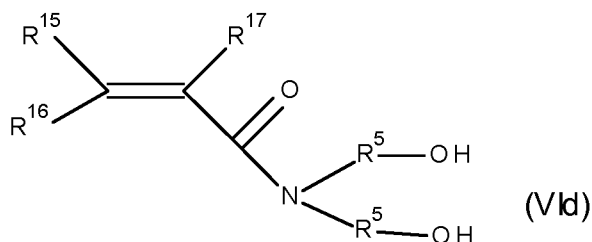
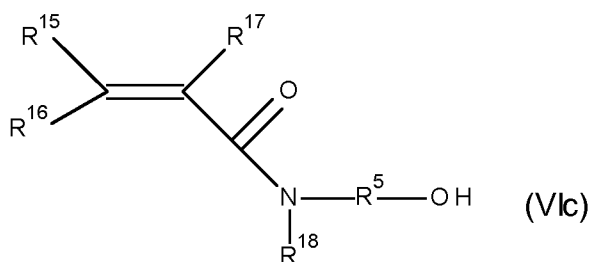
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein Acrylamid-Derivat der allgemeinen Formel (VIa)



- 5 Die Herstellung der Makromonomere (B6) kann erfolgen, indem man zunächst einmal ein mit einer verknüpfenden Gruppe R^3 modifiziertes Acrylamid-Derivat synthetisiert. Dies kann insbesondere ausgehend von einem reaktiven Acrylsäurederivat, insbesondere optional substituiertem Acrylsäureanhydrid oder optional substituiertem Acrylsäurehalogenid durch Umsetzung mit entsprechenden Aminen erfolgen. Die Umsetzung kann insbesondere mit Aminoalkoholen
- 10 $H(R^{18})-R^5-OH$, $HN(R^5OH)_2$, Aminoalkylmonoalkylaminen $H(R^{18})N-R^5-N(R^6)H$ oder Aminoalkylbis(hydroxyalkyl)aminen $H(R^{18})N-R^5-N(-R^{5a}-OH)_2$ erfolgen.

Die nachfolgenden Formeln (VIc) und (VI d) zeigen exemplarisch zwei Verbindungen mit einer verknüpfenden Gruppe $-R^5-O-$.

15



- 20 Bevorzugt wird nur eine verknüpfende Gruppe eingebracht, d.h. bevorzugt ist $n = 1$.

Anschließend werden die mit einer oder zwei verknüpfenden Gruppen versehenen Verbindungen (VIb), beispielsweise (VIc) oder (VI d) mit den Gruppen R^{4a} bzw. R^{4b} versehen. Auch dies kann nach den oben beschriebenen Verfahren erfolgen, einschließlich der jeweils bevorzugten

25 Varianten.

Neben den Makromonomeren ausgewählt aus der Gruppe von (B1) bis (B6) können selbstverständlich noch weitere, davon verschiedene amphiphile, hydrophobe und hydrophile Gruppen umfassende Makromonomere vorhanden sein. Derartige Makromonomere sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

5

Falls neben den Makromonomeren (B1) bis (B6) noch weitere Makromonomere (B) vorhanden sind, sollte der Anteil an (B1) bis (B6) mindestens 50 Gew.-% bezüglich der Summe aller eingesetzten Makromonomere betragen, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind ausschließlich Makromonomere ausgewählt aus der Gruppe von (B1), (B2), (B3), (B4), (B5) und (B6) vorhanden.

10

Erfindungsgemäß beträgt die Menge der Makromonomere (B), bevorzugt die Gesamtmenge von (B1) bis (B6) 0,01 bis 15 Gew.-% bezüglich der Summe aller Monomere im Copolymer (P), bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-% und beispielsweise 1 bis 2,5 Gew.-%.

15

Monomere (C)

Neben den Monomeren (A) und (B) können die wasserlöslichen Copolymere (P) optional weitere hydrophile, monoethylenisch ungesättigte Monomere umfassen.

20

In einer Ausführungsform der Erfindung umfassen die wasserlöslichen Copolymere (P) neben den Monomeren (A) und (B) mindestens ein hydrophiles, anionisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (C), umfassend mindestens eine saure Gruppe bzw. deren Salze.

25

Besonders bevorzugt sind die optional eingesetzten, hydrophilen Monomere (C) in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar. Im Regelfalle sollte die Löslichkeit der Monomere (C) in Wasser bei Raumtemperatur mindestens 50 g/l, bevorzugt mindestens 150 g/l und besonders bevorzugt mindestens 250 g/l betragen.

30

Bei der sauren Gruppe handelt es sich bevorzugt um mindestens eine saure Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{PO}_3\text{H}_2$ bzw. deren Salze. Bevorzugt sind COOH -Gruppen und/oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen umfassende Monomere.

35

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

Beispiele Sulfonsäuregruppen umfassender Monomere umfassen Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure oder 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure. Bevorzugt sind Vinylsul-

40

fonsäure, Allylsulfonsäure oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und besonders bevorzugt ist oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

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

10 Die sauren Gruppen können selbstverständlich ganz oder teilweise neutralisiert sein, d.h. sie können als Salze vorliegen. Geeignete Gegenionen für die saure Gruppe umfassen insbesondere Alkalimetallionen wie Li^+ , Na^+ oder K^+ sowie Ammoniumionen NH_4^+ und Ammoniumionen mit organischen Resten.

15 Salze können erhalten werden, indem man Monomere (C) in der Säureform vor der Polymerisation mit den entsprechenden Basen ganz oder teilweise neutralisiert. Selbstverständlich kann man Monomere (C) auch in der Säureform zur Polymerisation einsetzen und Säuregruppen im erhaltenen wasserlöslichen Copolymer (P) nach der Polymerisation ganz oder teilweise neutralisieren.

20 Die Menge der Monomere (C) beträgt -sofern vorhanden- bis 69,99 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 69,99 Gew.-%, insbesondere 5 bis 64,9 Gew.-% bezüglich der Summe aller Monomere des wasserlöslichen Copolymers (P).

Monomere (D)

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfassen die wasserlöslichen Copolymere (P) neben den Monomeren (A) und (B) sowie optional den Monomeren (C) mindestens ein hydrophiles, kationisches, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (D), umfassend mindestens eine Ammoniumgruppe.

30 Besonders bevorzugt sind die optional eingesetzten, hydrophilen Monomere (D) in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar. Im Regelfalle sollte die Löslichkeit der Monomere (D) in Wasser bei Raumtemperatur mindestens 50 g/l, bevorzugt mindestens 150 g/l und besonders bevorzugt mindestens 250 g/l betragen.

35 Beispiele kationischer, Ammoniumgruppen aufweisender Monomere (D) umfassen insbesondere Ammoniumderivate von N-(ω -Aminoalkyl)(meth)acrylamiden oder ω -Aminoalkyl(meth)acrylestern.

40 Insbesondere kann es sich bei Ammoniumgruppen aufweisenden Monomeren (D) um Verbindungen der allgemeinen Formeln $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{19})-\text{CO}-\text{NR}^{20}-\text{R}^{21}-\text{NR}^{22}_3^+ \text{X}^-$ (VII) und/oder $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^{19})-\text{COO}-\text{R}^{21}-\text{NR}^{22}_3^+ \text{X}^-$ (VIII) handeln. Hierbei steht R^{19} für H oder Methyl, R^{20} für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, bevorzugt H oder Methyl und R^{21} für eine bevorzugt lineare

C₁- bis C₄-Alkylengruppe, beispielsweise eine 1,2-Ethylengruppe –CH₂-CH₂- oder eine 1,3-Propylengruppe –CH₂-CH₂-CH₂-. Bei den Resten R²² handelt es sich unabhängig voneinander um C₁- bis C₄-Alkylreste, bevorzugt Methyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel –R²³-SO₃H, wobei R²³ für eine bevorzugt lineare C₁- bis C₄-Alkylengruppe oder eine Phenylgruppe steht, mit der Maßgabe, dass es sich im Regelfalle bei nicht mehr als einem der Substituenten R²³ um einen Sulfonsäuregruppen aufweisenden Substituenten handelt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den drei Substituenten R²² um Methylgruppen, d.h. das Monomer weist eine Gruppe –N(CH₃)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 (D) der allgemeinen Formel (VII) bzw. (VIII) umfassen Salze von 3-Trimethylammonium-propyl(meth)acrylamiden oder 2-Trimethylammoniummethyl(meth)acrylaten, beispielsweise die entsprechenden Chloride wie 3-Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid (DIMAPAQUAT) und 2-Trimethylammoniummethylmethacrylatchlorid (MADAME-QUAT).

Die Menge der Monomere (D) beträgt -sofern vorhanden- bis 69,99 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 69,99 Gew.-%, insbesondere 5 bis 64,9 bezüglich der Summe aller Monomere des wasserlöslichen Copolymers (P).

Monomere (E)

Die wasserlöslichen Copolymere (P) können darüber hinaus noch weitere, von den Monomeren (A), (B), (C) und (D) verschiedene monoethylenisch ungesättigte Monomere (E), bevorzugt hydrophile Monomere (E) umfassen.

Besonders bevorzugt sind optional eingesetzte, hydrophile Monomere (E) in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischbar. Im Regelfalle sollte die Löslichkeit der Monomere (E) in Wasser bei Raumtemperatur mindestens 25 g/l, bevorzugt mindestens 50 g/l und besonders bevorzugt mindestens 100 g/l betragen.

Beispiele derartiger monoethylenisch ungesättigter Monomere umfassen Hydroxy- und/oder Ethergruppen umfassende Monomere, wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Allylalkohol, Hydroxyvinylethylether, Hydroxyvinylpropylether, Hydroxyvinylbutylether oder Polyalkoxyacrylate. Weitere Beispiele von Monomeren (E) umfassen N-Vinyl-derivate wie beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam sowie Vinylester, wie beispielsweise Vinylformiat oder Vinylacetat. N-Vinyl-derivate können nach Polymerisation zu Vinylamin-Einheiten, Vinylester zu Vinylalkohol-Einheiten hydrolysiert werden.

Sofern überhaupt vorhanden, sollte die Menge derartiger weiterer Monomere (E) 15 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 Gew.-% bezüglich der Summe aller Monomere nicht übersteigen und ganz besonders bevorzugt sind keine weiteren Monomere (E) vorhanden.

5 Herstellung der Copolymere (P)

Die erfindungsgemäßen Copolymere können nach dem Fachmann prinzipiell bekannten Methoden durch radikalische Polymerisation der Monomere (A), (B) sowie optional (C), (D) und (E) in wässriger Lösung hergestellt werden, beispielsweise mittels Lösungspolymerisation, Gelpolymerisation oder inverser Emulsionspolymerisation. Die genannten Polymerisationstechniken sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

Zur Polymerisation können wässrige Lösungen oder der Monomere zusammen mit geeigneten Initiatoren für die radikalische Polymerisation eingesetzt und polymerisiert werden. Die Polymerisation kann thermisch und/oder fotochemisch erfolgen. Selbstverständlich können zur Polymerisation noch weitere Additive und Hilfsmittel, beispielsweise Entschäumer oder Komplexbildner eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die verwendeten Copolymere in Gegenwart mindestens einer nicht-polymerisierbaren, oberflächenaktiven Verbindung (T) hergestellt. Bei der nicht polymerisierbaren, oberflächenaktiven Verbindung (T) handelt es sich vorzugsweise um mindestens ein nicht-ionisches Tensid, aber auch anionische und kationische Tenside sind geeignet, sofern sie an der Polymerisationsreaktion nicht teilnehmen. Es kann sich insbesondere um Tenside, bevorzugt nichtionische Tenside der allgemeinen Formel $R^{18}-Y$ handeln, wobei R^{18} 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 Polyalkoxygruppe.

Bei dem nicht-ionischen Tensid 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 Ethylenoxyeinheiten, bevorzugt 8 bis 18 Ethylenoxyeinheiten. Optional können auch noch geringe Mengen von höheren Alkylenoxyeinheiten, insbesondere Propylenoxy- und/oder Butylenoxyeinheiten vorhanden sein, wobei die Menge als Ethylenoxyeinheiten aber in der Regel mindestens 80 mol% bezüglich aller Alkylenoxyeinheiten betragen sollte.

Geeignet sind insbesondere Tenside ausgewählt aus der Gruppe ethoxylierter Alkylphenole, ethoxylierter, gesättigter iso-C13-Alkohole und/oder ethoxylierter C10-Guerbetalkohole, wobei jeweils 5 bis 20 Ethylenoxyeinheiten, bevorzugt 8 bis 18 Ethylenoxyeinheiten in Alkylenoxyresten vorhanden sind.

Der Zusatz nicht polymerisierbarer, grenzflächenaktiver Verbindungen (T) während der Polymerisation führt zu einer deutlichen Verbesserung anwendungstechnischer Eigenschaften des Copolymers (P) beim Polymerfluten. Insbesondere wird die Verdickungswirkung erhöht und außerdem reduziert sich der Gelanteil des Copolymers.

5

Die nicht polymerisierbaren, grenzflächenaktiven Verbindungen (T) 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 (T) zu den Monomeren (B) 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 ca. 1:1.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die radikalische Polymerisation mittels Gelpolymerisation, bevorzugt adiabatischer Gelpolymerisation in wässriger Phase vorgenommen.

15

Zur Gelpolymerisation wird zunächst eine Lösung umfassend die Monomere (A), (B) sowie optional (C), (D) und/oder (E) sowie Wasser oder ein wässriges Lösemittelgemisch bereitgestellt. Geeignete wässrige Lösemittelgemische umfassen Wasser sowie mit Wasser mischbare organische Lösemittel, wobei der Anteil von Wasser im Regelfalle mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% beträgt. In einer Ausführungsform der Erfindung wird ausschließlich Wasser als Lösemittel verwendet. Zu nennen als mit Wasser mischbare organische Lösemittel sind insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol. Die Konzentration aller Monomere zusammen beträgt üblicherweise 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, beispielsweise 25 bis 45 Gew.-% bezüglich der wässrigen Monomerlösung.

20

Saure Monomere können vor der Polymerisation ganz oder teilweise neutralisiert werden. Dies kann beispielsweise mit Alkalimetallhydroxiden erfolgen oder auch mit Ammoniak oder Aminen. Die Polymerisation sollte insbesondere bei einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 7,5, bevorzugt 5 bis 7 und beispielsweise bei einem pH-Wert von 6 durchgeführt werden. Die wässrige Monomerlösung kann weiterhin verschiedene Additive umfassen, beispielsweise Entschäumer oder Komplexbildner.

25

Zur Durchführung der Gelpolymerisation kühlt man die wässrige Monomerlösung auf eine Temperatur von weniger als +10 °C, bevorzugt auf -5 °C bis +5 °C ab. Die Mischung wird vor, während oder nach dem Abkühlen inertisiert. Nach dem Abkühlen gibt man mindestens einen, in der Monomerlösung löslichen Initiator für die radikalische Polymerisation zu. Die Initiatoren können bevorzugt wasserlöslich sein, in der Monomerlösung sind aber auch Initiatoren löslich, welche nicht mehr gut wasserlöslich sind. Es kann sich sowohl um thermische Initiatoren wie um Fotoinitiatoren handeln.

30

In einer Ausführungsform wird die Polymerisation bei Temperaturen von weniger als + 10°C unter Verwendung thermischer Polymerisationsinitiatoren gestartet. Hierfür werden thermische

35

40

Polymerisationsinitiatoren eingesetzt, welche die Polymerisation bereits bei solch tiefen Temperaturen starten können. Dem Fachmann sind derartige Polymerisationsinitiatoren bekannt. Beispiele umfassen Redoxinitiatoren oder Azoinitiatoren mit einer entsprechend niedrigen Temperatur der 10 h-Halbwertszeit. Die Polymerisation startet aufgrund der zugesetzten Polymerisationsinitiatoren langsam bei tiefen Temperaturen. Durch die freiwerdende Reaktionswärme erwärmt sich die Mischung und die Polymerisation beschleunigt sich. Die Temperatur der Mischung steigt in der Regel auf bis zu 80 bis 90 °C. Durch die Polymerisation wird ein im Regelfalle festes Polymergel erhalten.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Gelpolymerisation kann man die Reaktion mit einer Mischung aus einem Redoxinitiatorsystem sowie mindestens 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 den genannten niedrigen Temperaturen von weniger
15 als +10 °C, bevorzugt -5 °C bis +5 °C durch das Redoxinitiatorsystem. Durch die freiwerdende Reaktionswärme erwärmt sich die Mischung und hierdurch beginnt auch der erst bei höheren Temperaturen in Radikale zerfallende Initiator zu zerfallen.

20 In einer weiteren Ausführungsform kann man die Polymerisation unter Verwendung einer Kombination eines fotochemischen Initiators mit einem thermischen Initiator durchführen. Hierbei wird die Polymerisation bei tiefen Temperaturen fotochemisch gestartet und die freiwerdende Reaktionswärme löst schließlich zusätzlich die thermischen Initiatoren aus.

25 Die Gelpolymerisation erfolgt in aller Regel ohne Rühren. Sie kann bevorzugt batchweise erfolgen, beispielsweise in einem Rohreaktor wie von GB 1,054,028 beschrieben. Besonders vorteilhaft können hierzu konische Reaktoren verwendet werden, wie beispielsweise von US 5,633,329 oder US 7,619,046 B2 beschrieben.

Verfahren zur Erdölförderung

30 Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in die Erdöllagerstätte mindestens eine Produktionsbohrung und mindestens eine Injektionsbohrung abgeteuft. In der Regel wird eine Lagerstätte mit mehreren Injektionsbohrungen und mit mehreren Produktionsbohrungen versehen. Durch die mindestens eine Injektionsbohrung wird eine wässrige Formulierung des
35 beschriebenen wasserlöslichen Copolymers (P) in die Erdöllagerstätte injiziert und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Erdöl entnommen. Durch den durch die eingepresste wässrige Formulierung, die sogenannte „Polymerflut“, erzeugten Druck, fließt das Erdöl in Richtung der Produktionsbohrung und wird über die Produktionsbohrung gefördert. Mit dem Begriff „Erdöl“ ist in diesem Zusammenhang selbstverständlich nicht nur phasenreines Öl
40 gemeint, sondern der Begriff umfasst auch die üblichen Rohöl-Wasser-Emulsionen.

Die Lagerstättentemperatur der Erdöllagerstätte, in der das erfindungsgemäße Verfahren angewandt wird kann beispielsweise 20 bis 120 °C betragen, ohne dass die Erfindung auf diesen Bereich beschränkt sein soll. Die Temperatur kann insbesondere 35 °C bis 120 °C, bevorzugt 40 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt 45 °C bis 90 °C und beispielsweise 50 °C bis 80 °C betragen.

Für den Fachmann ist klar, dass eine Erdöllagerstätte auch eine gewisse Temperaturverteilung aufweisen kann. Die genannte Lagerstättentemperatur bezieht sich auf den Bereich der Lagerstätte zwischen den Injektions- und Produktionsbohrungen, der vom Polymerfluten erfasst wird. Methoden zur Ermittlung der Temperaturverteilung einer Erdöllagerstätte sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die Temperaturverteilung wird in der Regel aus Temperaturmessungen an bestimmten Stellen der Formation in Kombination mit Simulationsrechnungen bestimmt, wobei man bei den Simulationsrechnungen auch in die Formation eingebrachte Wärmemengen sowie die aus der Formation abgeführte Wärmemengen berücksichtigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere bei Erdöllagerstätten mit einer durchschnittlichen Porosität von 10 mD bis 4 D, bevorzugt 100 mD bis 2 D und besonders bevorzugt 200 mD bis 1 D angewandt werden. Die Permeabilität einer Erdölformation wird vom Fachmann in der Einheit „Darcy“ (abgekürzt „D“ bzw. „mD“ für „Millidarcy“) angegeben und kann aus der Fließgeschwindigkeit einer flüssigen Phase in der Erdölformation in Abhängigkeit der angelegten Druckdifferenz bestimmt werden. Die Fließgeschwindigkeit kann in Kernflutversuchen mit der Formation entnommenen Bohrkernen bestimmt werden. Einzelheiten hierzu finden sich beispielsweise in K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller in „*Oil and Gas*“, Seiten 37 ff., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online-Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim 2010*. Für den Fachmann ist klar, dass die Permeabilität in einer Erdöllagerstätte nicht homogen sein muss, sondern im Allgemeinen eine gewisse Verteilung aufweist und es sich dementsprechend bei der Angabe der Permeabilität einer Erdöllagerstätte um eine durchschnittliche Permeabilität handelt.

Zur Ausführung des Verfahrens wird eine wässrige Formulierung eingesetzt, welche neben Wasser mindestens das beschriebene Copolymer (P) umfasst. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener hydrophob assoziierender Copolymere eingesetzt werden.

Die Formulierung kann in Süßwasser aber auch in Salzen enthaltendem Wasser angesetzt werden. Selbstverständlich kann es sich um Mischungen verschiedener Salze handeln. Beispielsweise kann Meerwasser zum Ansetzen der wässrigen Formulierung verwendet werden oder es kann gefördertes Formationswasser verwendet werden, welches auf diese Art und Weise wieder verwendet wird. Bei Förderplattformen im Meer wird die Formulierung in der Regel in Meerwasser angesetzt. Bei Fördereinrichtungen an Land kann das Polymer vorteilhaft zunächst in Süßwasser gelöst und die erhaltene Lösung mit Formationswasser auf die gewünschte Einsatzkonzentration verdünnt werden.

Bei den Salzen kann es sich insbesondere um Alkalimetallsalze sowie Erdalkalimetallsalze handeln. Beispiele typischer Kationen umfassen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} oder Ca^{2+} und Beispiele typischer Anionen umfassen Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat, Sulfat oder Borat.

- 5 Sofern die Formulierung Salze umfasst, sind in der Regel zumindest eines oder mehrere Alkalimetallionen, insbesondere zumindest Na^+ vorhanden. Daneben können auch noch Erdalkalimetallionen vorhanden sein, wobei das Gewichtsverhältnis Alkalimetallionen / Erdalkalimetallionen in der Regel ≥ 2 , bevorzugt ≥ 3 ist. Als Anionen sind in der Regel zumindest eines oder mehrere Halogenid-Ionen, insbesondere zumindest Cl^- vorhanden. In der Regel beträgt die
10 Menge an Cl^- zumindest 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% bezüglich der Summe aller Anionen.

Die Gesamtmenge aller Salze in der wässrigen Formulierung kann bis zu 350000 ppm (Gewichtsanteile) bezüglich der Summe aller Komponenten der Formulierung betragen, beispielsweise 2000 ppm bis 350000 ppm, insbesondere 5000 ppm bis 250000 ppm. Sofern Meerwasser zum Ansetzen der Formulierung verwendet wird, kann der Salzgehalt 2000 ppm bis 40
15 000 ppm betragen und sofern Formationswasser verwendet kann der Salzgehalt 100000 ppm bis 250000 ppm, beispielsweise 100 000 ppm bis 200000 ppm betragen. Die Menge an Erdalkalimetallionen kann bevorzugt 1000 bis 53000 ppm betragen.

20 Die wässrige Formulierung kann selbstverständlich noch weitere Komponenten umfassen. Beispiele weiterer Komponenten umfassen Biozide, Stabilisatoren, Radikalfänger, Inhibitoren, Tenside, Cosolventien, Basen oder Komplexbildner.

25 Tenside und/oder Basen können beispielsweise eingesetzt werden, um den entöhlenden Effekt der Copolymere (P) zu unterstützen. Beispiele bevorzugter Tenside werden weiter hinten offenbart. Tenside können auch eingesetzt werden, um die Viskosität des eingesetzten Polymers zu erhöhen. Beispielsweise können die von WO 2012/069438 A1 offenbarten Tenside eingesetzt
30 werden.

35 Additive können beispielsweise eingesetzt werden, um unerwünschte Nebeneffekte, z.B. das unerwünschte Ausfallen von Salzen zu verhindern oder um das eingesetzte Copolymer (P) zu stabilisieren. Die beim Polymer-Fluten in die Formation injizierten Polymer-Formulierungen strömen nur sehr langsam in Richtung der Produktionsbohrung, d.h. sie verbleiben längere Zeit
40 unter Formationsbedingungen in der Formation. Ein Abbau des Polymers hat eine Abnahme der Viskosität zur Folge. Dies muss entweder durch die Verwendung einer höheren Menge an Polymer berücksichtigt werden oder aber es muss in Kauf genommen werden, dass sich die Effizienz des Verfahrens verschlechtert. In jedem Falle verschlechtert sich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Für den Abbau des Polymers kann eine Vielzahl von Mechanismen verantwortlich sein. Mittels geeigneter Additive kann man den Polymerabbau je nach Bedingungen verhindern oder zumindest verzögern.

In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die verwendete wässrige Formulierung mindestens einen Sauerstofffänger. Sauerstofffänger reagieren mit Sauerstoff, der eventuell in der wässrigen Formulierung enthalten sein kann und verhindern so, dass der Sauerstoff das Polymer angreifen kann. Beispiele für Sauerstofffänger umfassen Sulfite, wie beispielsweise

5 Na_2SO_3 , Bisulfite oder Dithionite.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die verwendete wässrige Formulierung mindestens einen Radikalfänger. Radikalfänger können eingesetzt werden, um dem Abbau des Polymers durch Radikale entgegenzuwirken. Derartige Verbindungen können mit Radikalen stabile Verbindungen bilden. Radikalfänger sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Beispielsweise kann es sich um Stabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe von schwefelhaltigen Verbindungen, sterisch gehinderten Amininen, N-Oxiden, Nitrosoverbindungen, aromatischen Hydroxyverbindungen oder Ketonen handeln. Beispiele von Schwefelverbindungen umfassen Thioharnstoff, substituierte Thioharnstoffe wie N,N'-Dimethylthioharnstoff, N,N'-Diethylthioharnstoff, N,N'-Diphenylthioharnstoff, Thiocyanate, wie beispielsweise Ammoniumthiocyanat oder Kaliumthiocyanat, Tetramethylthiuramdisulfid oder Mercaptane wie 2-Mercaptobenzothiazol oder 2-Mercaptobenzimidazol bzw. deren Salze, beispielsweise die Natriumsalze, Natriumdimethyldithiocarbamat, 2,2'-Dithiobis(benzthiazol), 4,4'-Thiobis(6-t-butyl-m-Kresol). Weitere Beispiele umfassen Dicyandiamid, Guanidin, Cyanamid, Paramethoxyphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, Butylhydroxyanisol, 8-Hydroxychinolin, 2,5-Di(t-Amyl)hydrochinon, 5-Hydroxy-1,4-Naphtochinon, 2,5-Di(t-amyl)hydrochinon, Dimedon, Propyl-3,4,5-trihydroxybenzoat, Ammonium N-Nitrosophenylhydroxylamin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethoxypiperidin, (N-(1,3-Dimethylbutyl)N'-phenyl-p-phenylendiamin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidinol. Bevorzugt handelt es sich um sterisch gehinderte Amine wie

10
15
20
25

1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidinol und Schwefelverbindungen, Mercaptoverbindungen, insbesondere 2-Mercaptobenzothiazol oder 2-Mercaptobenzimidazol bzw. deren Salze wie beispielsweise die Natriumsalze und besonders bevorzugt sind 2-Mercaptobenzothiazol bzw. Salze davon.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die verwendete wässrige Formulierung mindestens ein Opferreagens. Opferreagenzien können mit Radikalen reagieren und sie somit unschädlich machen. Beispiele umfassen insbesondere Alkohole. Alkohole können durch Radikale oxidiert werden, beispielsweise zu Ketonen. Beispiele umfassen Monoalkohole und Polyalkohole wie beispielsweise 1-Propanol, 2-Propanol, Propylenglykol, Glycerin, Butandiol oder Pentaerythrol.

30
35

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst die verwendete wässrige Formulierung mindestens einen Komplexbildner. Selbstverständlich können Mischungen verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden. Bei Komplexbildnern handelt es sich im Allgemeinen um anionische Verbindungen, welche insbesondere zwei und höherwertige Metallionen, beispielsweise Mg^{2+} oder Ca^{2+} komplexieren können. Auf diese Art und Weise können beispielsweise eventuell unerwünschte Ausfällungen vermieden werden. Weiterhin kann verhindert werden,

40

dass eventuell vorhandene mehrwertige Metallionen das Polymer über vorhandene saure Gruppen, insbesondere COOH-Gruppe vernetzen. Bei den Komplexbildnern kann es sich insbesondere um Carbonsäure oder Phosphonsäurederivate handeln. Beispiele von Komplexbildnern umfassen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamindibbernsteinsäure (EDDS), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP), Methylglycindiessigsäure (MGDA) oder Nitriooessigsäure (NTA). Selbstverständlich kann es sich auch jeweils um die entsprechenden Salze handeln, beispielsweise die entsprechenden Natriumsalze.

5
10 Als Alternative oder zusätzlich zu den oben genannten Chelatbildnern können auch Polyacrylate eingesetzt werden.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält die Formulierung mindestens ein organisches Cosolvens. Bevorzugt handelt es sich um vollständig mit Wasser mischbare Lösemittel, es können aber auch Lösemittel eingesetzt werden, welche nur teilweise mit Wasser mischbar sind. Im Regelfalle sollte die Löslichkeit mindestens 50 g/l bevorzugt mindestens 100 g/l betragen. Beispiele umfassen aliphatische C₄- bis C₈-Alkohole, bevorzugt C₄- bis C₆-Alkohole, welche zu Erreichen einer ausreichenden Wasserlöslichkeit mit 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxyeinheiten substituiert sein können. Weitere Beispiele umfassen aliphatische Diole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, welche optional auch noch weiter substituiert sein können. Beispielsweise
20 kann es sich um mindestens ein Cosolvens ausgewählt aus der Gruppe von 2-Butanol, 2 Methyl-1-Propanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Butyltriglykol handeln.

25 Die Konzentration des Copolymers in der wässrigen Formulierung wird so festgelegt, dass die wässrige Formulierung die gewünschte Viskosität für den Einsatzzweck aufweist. Die Viskosität der Formulierung sollte in der Regel mindestens 5 mPas (gemessen bei 25 °C und einer Scherrate von 7 s⁻¹) betragen, bevorzugt mindestens 10 mPas.

30 Erfindungsgemäß beträgt die Konzentration des Copolymers (P) in der Formulierung 0,02 bis 2 Gew.-% bezüglich der Summe aller Komponenten der wässrigen Formulierung. Bevorzugt beträgt die Menge 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-% und beispielsweise 0,1 bis 0,2 Gew.-%.

35 Die wässrige Formulierung kann hergestellt werden, indem man das Wasser vorlegt, das Copolymer als Pulver einstreut und mit dem Wasser vermischt. Vorrichtungen zum Lösen von Polymeren und Injizieren der wässrigen Lösungen in unterirdische Formationen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt.

40 Das Injizieren der wässrigen Formulierung kann mittels üblicher Vorrichtungen vorgenommen werden. Die Formulierung kann mittels üblicher Pumpen in eine oder mehrere Injektionsbohrungen injiziert werden. Die Injektionsbohrungen sind üblicherweise mit einzementierten Stahlrohren ausgekleidet, und die Stahlrohre sind an der gewünschten Stelle perforiert. Die Formulierung tritt durch die Perforation aus der Injektionsbohrung in die Erdölformation ein. Über den

mittels der Pumpen angelegten Druck wird in prinzipiell bekannter Art und Weise die Strömungsgeschwindigkeit der Formulierung und damit auch die Scherbelastung festgelegt, mit der die wässrige Formulierung in die Formation eintritt. Die Scherbelastung beim Eintritt in die Formation kann vom Fachmann in prinzipiell bekannter Art und Weise auf Basis des Gesetzes von Hagen-Poiseuille unter Verwendung der beim Eintritt in die Formation durchströmten Fläche, dem mittleren Porenradius und dem Volumenstrom errechnet werden. Die durchschnittliche Permeabilität der Formation kann in prinzipiell bekannter Art und Weise wie beschrieben ermittelt werden. Die Scherbelastung ist naturgemäß umso größer, je größer der in die Formation injizierte Volumenstrom an wässriger Copolymerformulierung ist.

Die Geschwindigkeit der Injektion kann vom Fachmann je nach den Verhältnissen in der Formation festgelegt werden. Bevorzugt beträgt die Scherrate beim Eintritt der wässrigen Polymerformulierung in die Formation mindestens $30\,000\text{ s}^{-1}$, bevorzugt mindestens $60\,000\text{ s}^{-1}$ und besonders bevorzugt mindestens $90\,000\text{ s}^{-1}$.

Alkali-Polymer-Fluten

In einer Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen Verfahren um Alkali-Polymer-Fluten.

Zum Alkali-Polymer-Fluten wird eine wässrige Formulierung eingesetzt, welche neben Wasser mindestens das beschriebene Copolymer (P) sowie mindestens eine Base umfasst. Der pH-Wert der wässrigen Formulierung beträgt in der Regel mindestens 8, bevorzugt mindestens 9, insbesondere 9 bis 13, bevorzugt 10 bis 12 und beispielsweise 10,5 bis 11.

Grundsätzlich kann jede Art von Base eingesetzt werden, mit denen sich der gewünschte pH-Wert erreichen lässt und der Fachmann trifft eine geeignete Auswahl. Beispiele geeigneter Basen umfassen Alkalimetallhydroxide, beispielsweise NaOH oder KOH oder Alkalimetallcarbonate, beispielsweise Na_2CO_3 . Weiterhin kann es sich bei den Basen um basische Salze handeln, beispielsweise Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, Phosphorsäure oder insbesondere saure Gruppen umfassende Komplexbildner in der Basenform wie EDTA Na_4 .

Die Zugabe einer Base hat den Effekt, dass zusätzliches Erdöl mobilisiert werden kann. Erdöl enthält üblicherweise auch verschiedene Carbonsäuren wie beispielsweise Naphthensäuren, welche durch die basische Formulierung in die entsprechenden Salze übergeführt werden. Die Salze wirken als natürlich vorkommende Tenside und unterstützen so den Prozess der Entölung.

Hinsichtlich weiterer Einzelheiten des Verfahrens sowie der verwendeten wässrigen Formulierungen wird auf die obige Beschreibung verwiesen. Bei den zum Alkali-Polymer-Fluten verwendeten Formulierungen kann es sich um die oben beschriebenen Formulierungen, einschließlich

der bevorzugten Ausführungsformen handeln, mit der Maßgabe, dass die Formulierung zusätzlich mindestens eine Base umfasst und den oben beschriebenen pH-Wert aufweist.

- 5 In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die zum Alkali-Polymer-Fluten eingesetzte Formulierung zusätzlich mindestens einen Komplexbildner. Hiermit können vorteilhaft unerwünschte Ausfällungen von schwerlöslichen Salzen, insbesondere Ca- und Mg-Salzen verhindert werden, wenn die alkalische wässrige Formulierung mit den entsprechenden Metallionen in Kontakt kommt und/oder entsprechende Salze enthaltende wässrige Formulierungen für das Verfahren eingesetzt werden. Die Menge von Komplexbildnern wird vom Fachmann gewählt.
- 10 Sie kann beispielsweise 0,1 bis 4 Gew.-% bezüglich der Summe aller Komponenten der wässrigen Formulierung betragen.

Alkali-Tensid-Polymer-Fluten

- 15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung handelt es sich beim erfindungsgemäßen Verfahren um Alkali-Tensid-Polymer-Fluten.

- Zum Alkali-Tensid-Polymer-Fluten wird eine wässrige Formulierung eingesetzt, welche neben Wasser mindestens das beschriebene Copolymer (P), mindestens eine Base sowie mindestens
- 20 ein Tensid umfasst. Der pH-Wert der wässrigen Formulierung beträgt mindestens 8, bevorzugt mindestens 9, insbesondere 9 bis 13, bevorzugt 10 bis 12 und beispielsweise 10,5 bis 11.

Geeignete Basen wurden bereits oben genannt.

- 25 Als Tenside können prinzipiell alle zum Tensidfluten geeigneten Tenside eingesetzt werden. Derartige Tenside sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Beispiele geeigneter Tenside zum Tensidfluten umfassen Sulfatgruppen, Sulfonatgruppen, Polyoxyalkylengruppen, anionisch modifizierten Polyoxyalkylengruppen, Betaingruppen, Glucosidgruppen oder Aminoxidgruppen umfassende Tenside, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Amidopropylbe-
- 30 taine, Alkylpolyglucoside, Alkylpolyalkoxylate oder Alkylpolyalkoxysulfate, -sulfonate oder -carboxylate. Bevorzugt können anionische Tenside, optional in Kombination mit nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

- Die Konzentration der Tenside beträgt in der Regel 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05
- 35 bis 1 Gew.-% und beispielsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% bezüglich der Summe aller Komponenten der wässrigen Formulierung.

Kombinierte Verfahren

- 40 Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich mit weiteren Verfahrensschritten kombiniert werden.

In einer Ausführungsform kann man das Verfahren mit Wasserfluten kombinieren. Beim Wasserfluten wird Wasser durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte injiziert und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen. Bei dem Wasser kann es sich um Süßwasser oder salzhaltige Wässer wie Meerwasser oder Lagerstättenwasser handeln. Nach dem Wasserfluten kann das erfindungsgemäße Verfahren des Polymerflutens angewandt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kann man das Verfahren auch mit Tensidfluten kombinieren. Beim Tensidfluten wird eine wässrige Tensidlösung durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte injiziert und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnommen. Bei dem Wasser kann es sich um Süßwasser oder salzhaltige Wässer wie Meerwasser oder Lagerstättenwasser handeln. Bei den Tensiden kann es sich um die oben genannten Tenside, einschließlich der beschriebenen bevorzugten Tenside handeln. Die wässrige Tensidlösung kann auch zusätzlich eine Base enthalten. Eine solche Technik wird Alkali-Tensid-Fluten genannt. Mögliche Verfahrensabfolgen sind Wasserfluten → Tensidfluten → Polymerfluten oder Wasserfluten → Alkali-Tensid-Fluten → Polymerfluten

Selbstverständlich kann auch das erfindungsgemäße Verfahren mehrmals nacheinander mit variierenden wässrigen Formulierungen angewandt werden. Beispielsweise kann man die Konzentration des Polymers in der Formulierung schrittweise erhöhen. Eine Kombination kann weiterhin als ersten Schritt Alkali-Tensid-Fluten gefolgt von Polymerfluten ohne Tensid und Alkali als zweitem Schritt umfassen.

Eine weitere Ausführungsform umfasst als ersten Schritt Alkali-Tensid-Polymer-Fluten gefolgt von Polymerfluten ohne Tensid und Alkali als zweitem Schritt.

Eine weitere Ausführungsform umfasst als ersten Schritt Tensid-Polymer-Fluten gefolgt von Polymerfluten ohne Tensid als zweitem Schritt.

Bei beiden zuletzt genannten Kombinationen können jeweils im ersten Schritt wässrige Formulierungen mit höherer Salinität als im zweiten Schritt eingesetzt werden. Alternativ können beide Schritte auch mit Wasser gleicher Salinität durchgeführt werden.

Eine weitere Ausführungsform umfasst das Verpumpen der wässrigen Polymerlösung in Gegenwart oder abwechselnd mit Gasen (z.B. Stickstoff, Methan, Ethan, Propan, Butan oder Kohlendioxid). Dieses Verfahren kann optional in Gegenwart von Tensiden durchgeführt werden.

Patentansprüche

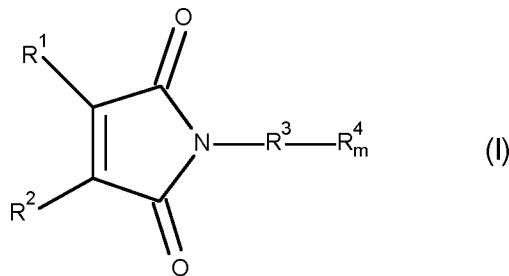
1. Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten, bei dem man eine wässrige Formulierung umfassend mindestens ein wasserlösliches Copolymer (P) durch mindestens eine Injektionsbohrung in eine Erdöllagerstätte injiziert und der Lagerstätte durch mindestens eine Produktionsbohrung Rohöl entnimmt, wobei das wasserlösliche Copolymer (P) mindestens

(A) 30 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines neutralen, monoethylenisch ungesättigten, hydrophilen Monomers (A), ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethyl(meth)acrylamid oder N-Methylol(meth)acrylamid, sowie

(B) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Makromonomers (B), mindestens umfassend –neben der monoethylenisch ungesättigten Gruppe– eine hydrophile Gruppe und eine hydrophobe Gruppe, umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Makromonomer (B) um ein Makromonomer ausgewählt aus der Gruppe von

(B1) Makromonomeren (B1) der allgemeinen Formel (I)



handelt, wobei die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

R^3 eine verknüpfende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-R^5-O-$, $-R^5-N(R^6)-$ und $-R^5-N(R^{5a}-O)-_2$, wobei R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^{5a} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^6 für eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe steht,

R^4 eine Gruppe R^{4a} oder R^{4b} ,

R^{4a} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^7)O)_y-(CH_2CH_2O)_zR^8$, wobei

41

R^7 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R^8 für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

x für eine Zahl von 10 bis 50,

y für eine Zahl von 5 bis 30, und

z für eine Zahl von 0 bis 15 steht,

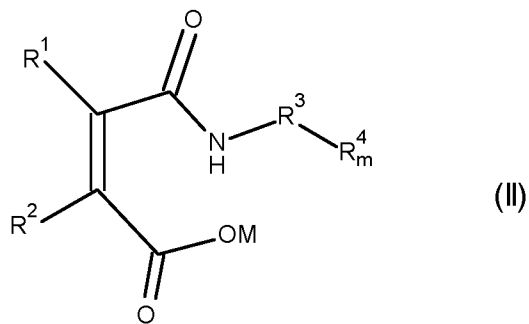
R^{4b} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_l-R^9$, wobei

R^9 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen,

l für eine Zahl von 10 bis 50 steht,

m die Zahl 1, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um eine Einfachbindung, $-R^5O-$ oder $-R^5N(R^6)-$ handelt, oder die Zahl 2, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um $-R^5N<$ handelt,

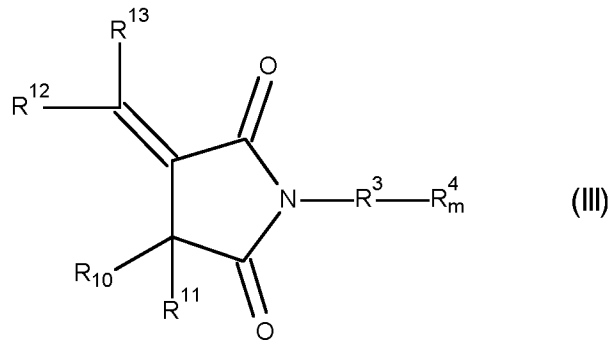
(B2) Makromonomeren (B2) der allgemeinen Formel (II)



5

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben und M für H oder ein Kation steht,

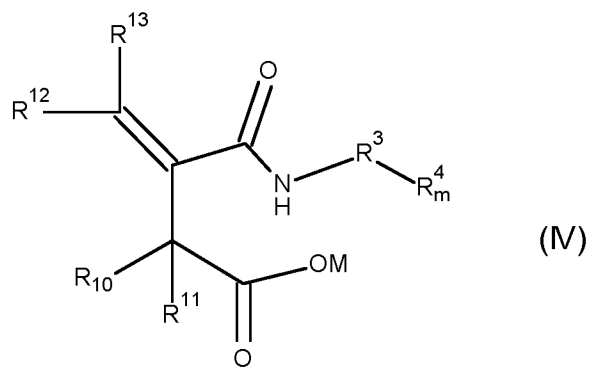
(B3) Makromonomeren (B3) der allgemeinen Formel (III)



5

wobei R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben, und die Reste R^{10} , R^{11} , R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für H oder eine C_1 -bis C_4 -Alkylgruppe stehen,

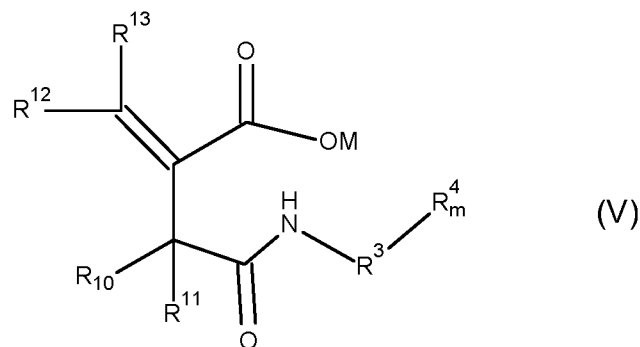
(B4) Makromonomeren (B4) der allgemeinen Formel (IV)



10

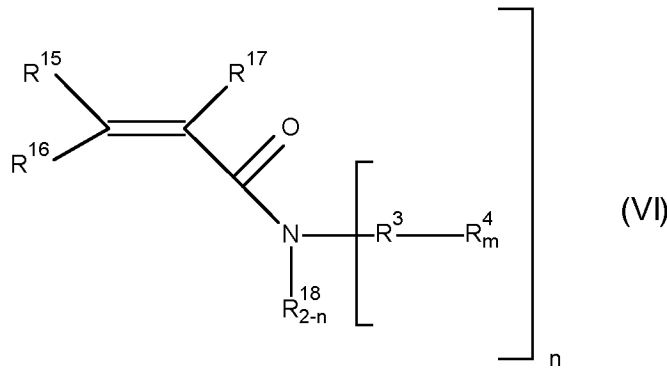
wobei R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

(B5) Makromonomeren (B5) der allgemeinen Formel (V)



wobei R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

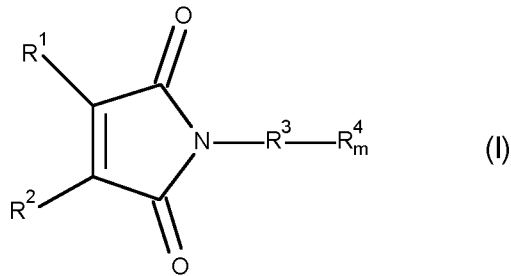
(B6) Makromonomeren (B6) der allgemeinen Formel (VI)



- 5 wobei R^3 , R^4 und m die oben geschilderte Bedeutung haben,
 R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, R^{17} für
H oder eine Methylgruppe, R^{18} für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe stehen und n
für 1 oder 2 steht,
- 10 und wobei weiterhin
- das Copolymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von $1 \cdot 10^6$ g/mol bis
 $30 \cdot 10^6$ g/mol aufweist, und
 - die Menge des Copolymers in der wässrigen Formulierung 0,02 bis 2 Gew.-% be-
trägt.
- 15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Lager-
stätte 20 bis 120°C beträgt.
- 20
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige For-
mulierung Salze umfasst.
- 25
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der
Salze 5000 ppm bis 250000 ppm bezüglich der Summe aller Komponenten der Formu-
lierung beträgt.
- 30
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
bei dem Verfahren um Alkali-Polymer-Fluten handelt, und die zum Injizieren verwendete
wässrige Formulierung weiterhin mindestens eine Base umfasst.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
bei dem Verfahren um Alkali-Tensid-Polymer-Fluten handelt, und die zum Injizieren ver-
wendete wässrige Formulierung zusätzlich mindestens eine Base und mindestens ein
Tensid umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Formulierung einen pH-Wert von 9 bis 13 aufweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Copolymer weiterhin mindestens ein hydrophiles, anionisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (C), umfassend mindestens eine saure Gruppe bzw. deren Salze umfasst.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (C) mindestens eine saure Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{PO}_3\text{H}_2$ Gruppen bzw. Salzen davon umfasst.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Monomere (C) 0,1 bis 69,99 Gew.-% auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer (P) beträgt.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Copolymer weiterhin mindestens ein hydrophiles, kationisches, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (D), umfassend mindestens eine Ammoniumgruppe umfasst.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Monomere (D) 0,1 bis 69,99 Gew.-% auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer (P) beträgt.
13. Wasserlösliches Copolymer (P) umfassend mindestens
- (A) 30 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines neutralen, monoethylenisch ungesättigten, hydrophilen Monomers (A), ausgewählt aus der Gruppe von (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N,N'-Dimethyl(meth)acrylamid oder N-Methylol(meth)acrylamid, sowie
- (B) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Makromonomers (B), mindestens umfassend –neben der monoethylenisch ungesättigten Gruppe– eine hydrophile Gruppe und eine hydrophobe Gruppe, umfasst,
- dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Makromonomer (B) um ein Makromonomer ausgewählt aus der Gruppe von
- (B1) Makromonomeren (B1) der allgemeinen Formel (I)

45

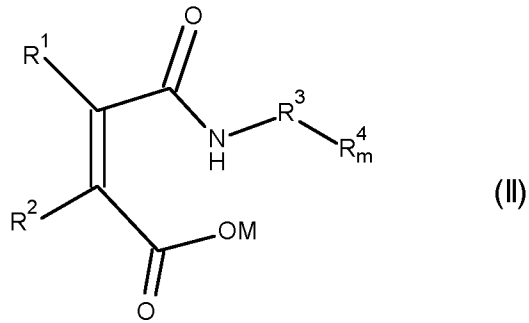


wobei die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

- R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,
- R^3 eine verknüpfende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-R^5-O-$, $-R^5-N(R^6)-$ und $-R^5-N(R^{5a}-O)_2$, wobei R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^{5a} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^6 für eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe steht,
- R^4 eine Gruppe R^{4a} oder R^{4b} ,
- R^{4a} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^7)O)_y-(CH_2CH_2O)_zR^8$, wobei
 R^7 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 R^8 für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,
 x für eine Zahl von 10 bis 50,
 y für eine Zahl von 5 bis 30, und
 z für eine Zahl von 0 bis 15 steht,
- R^{4b} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_l-R^9$,
wobei
 R^9 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 l für eine Zahl von 10 bis 50 steht,
- m die Zahl 1, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um $-R^5O-$ oder $-R^5N(R^6)-$ handelt, oder
die Zahl 2, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um $-R^5N<$ handelt,

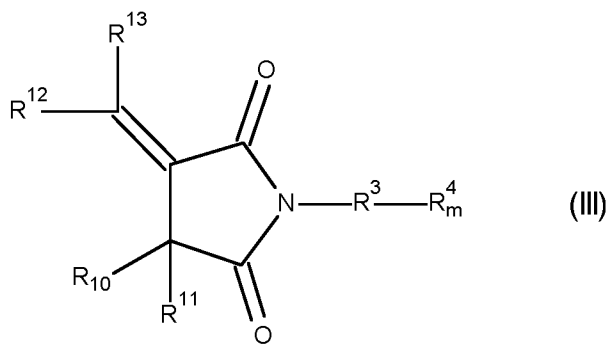
5

(B2) Makromonomeren (B2) der allgemeinen Formel (II)



wobei R¹, R², R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben und M für H oder ein Kation steht,

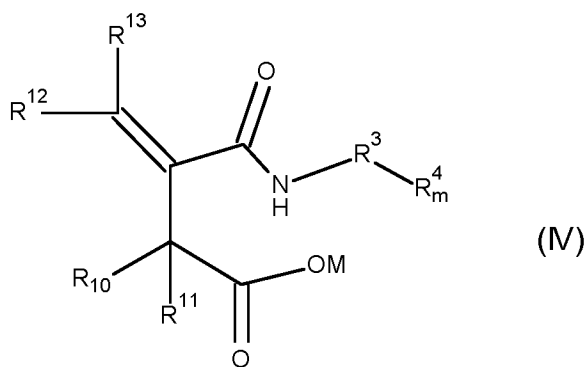
5 (B3) Makromonomeren (B3) der allgemeinen Formel (III)



wobei R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben, und die Reste R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für H oder eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe stehen,

10

(B4) Makromonomeren (B4) der allgemeinen Formel (IV)

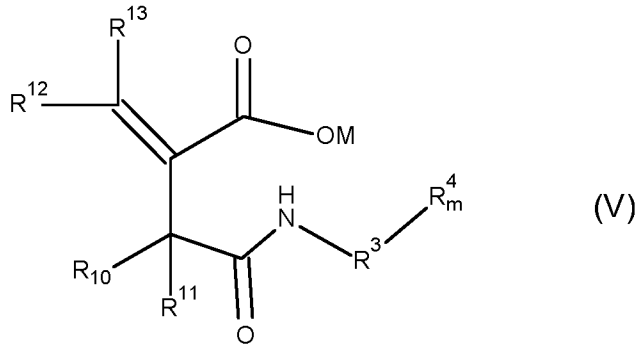


wobei R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

15

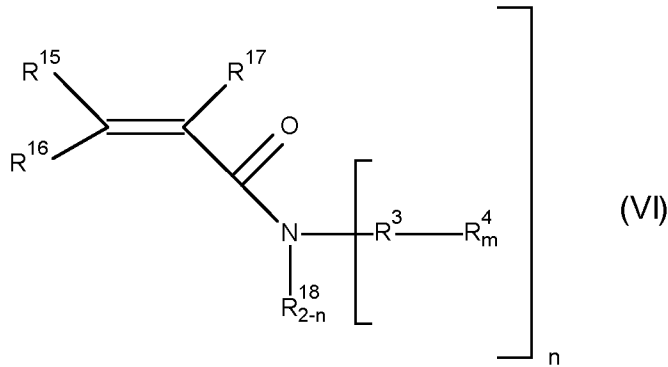
(B5) Makromonomeren (B5) der allgemeinen Formel (V)

47



wobei R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

5 (B6) Makromonomeren (B6) der allgemeinen Formel (VI)



wobei R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

10 R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, R¹⁷ für H oder eine Methylgruppe, R¹⁸ für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe stehen und n für 1 oder 2 steht,

15 und wobei das Copolymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 1*10⁶ g/mol bis 30*10⁶ g/mol aufweist.

14. Copolymer gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Copolymer weiterhin mindestens ein hydrophiles, anionisches mono-ethylenisch ungesättigtes Monomer (C), umfassend mindestens eine saure Gruppe bzw. deren Salze umfasst.

20

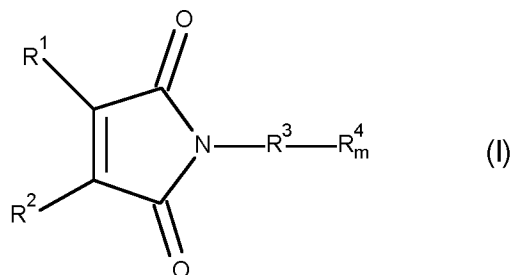
15. Copolymer gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (C) mindestens eine saure Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von -COOH, -SO₃H oder -PO₃H₂ Gruppen bzw. Salzen davon umfasst.

25

16. Copolymer gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Monomere (C) 0,1 bis 69,99 Gew.-% auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer (P) beträgt.
- 5 17. Copolymer gemäß einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Copolymer weiterhin mindestens ein hydrophiles, kationisches, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (D), umfassend mindestens eine Ammoniumgruppe umfasst.
- 10 18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Monomere (D) 0,1 bis 69,99 Gew.-% auf die Gesamtmenge aller Monomere im Copolymer (P) beträgt.
- 15 19. Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere umfassend mindestens –neben der monoethylenisch ungesättigten Gruppe– eine hydrophile Gruppe und eine hydrophobe Gruppe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Makromonomere ausgewählt aus der Gruppe von

(B1) Makromonomeren (B1) der allgemeinen Formel (I)

20



wobei die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2 unabhängig voneinander H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

R^3 eine verknüpfende Gruppe ausgewählt aus der Gruppe von $-R^5-O-$, $-R^5-N(R^6)-$ und $-R^5-N(R^{5a}-O)_2$, wobei R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, R^{5a} für eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^6 für eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe steht,

R^4 eine Gruppe R^{4a} oder R^{4b} ,

R^{4a} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_x-(CH_2-CH(R^7)O)_y-(CH_2CH_2O)_zR^8$, wobei R^7 für eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,

49

R^8 für H oder eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,
x für eine Zahl von 10 bis 50,
y für eine Zahl von 5 bis 30, und
z für eine Zahl von 0 bis 15 steht,

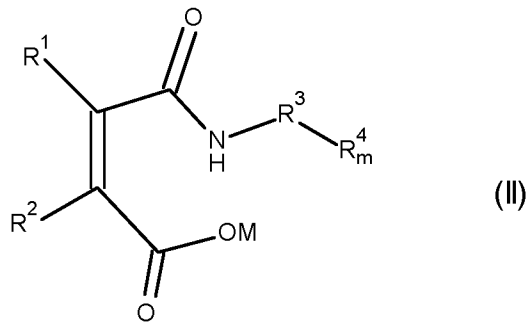
R^{4b} eine Gruppe $-(CH_2CH_2O)_l-R^9$, wobei

R^9 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen,
l für eine Zahl von 10 bis 50 steht,

m die Zahl 1, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um Einfachbindung, $-R^5O-$ oder $-R^5N(R^6)-$ handelt, oder die Zahl 2, falls es sich bei der verknüpfenden Gruppe um $-R^5N<$ handelt,

50

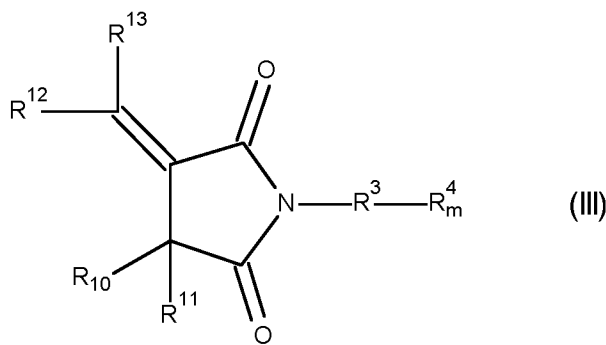
(B2) Makromonomeren (B2) der allgemeinen Formel (II)



5

wobei R¹, R², R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben und M für H oder ein Kation steht,

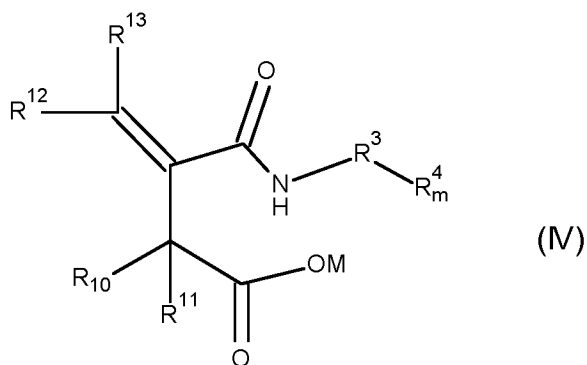
(B3) Makromonomeren (B3) der allgemeinen Formel (III)



10

wobei R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben, und die Reste R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander für H oder eine C₁-bis C₄-Alkylgruppe stehen,

(B4) Makromonomeren (B4) der allgemeinen Formel (IV)

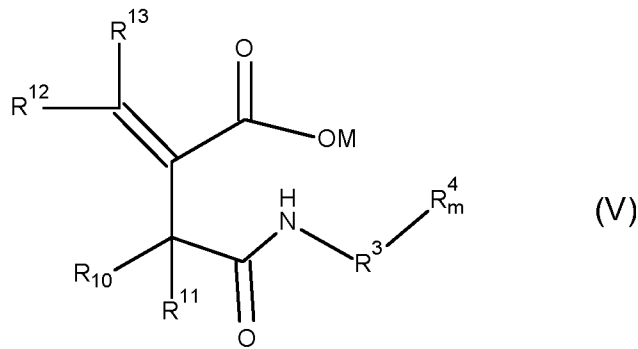


15

wobei R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

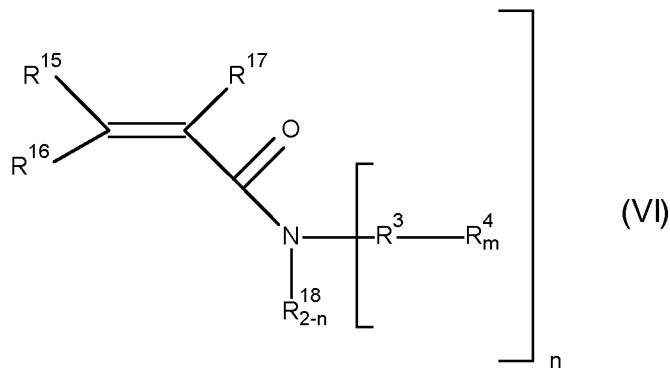
(B5) Makromonomeren (B5) der allgemeinen Formel (V)

51



wobei R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

5 (B6) Makromonomeren (B6) der allgemeinen Formel (VI)



wobei R³, R⁴ und m die oben geschilderte Bedeutung haben,

10 R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe, R¹⁷ für H oder eine Methylgruppe, R¹⁸ für H oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe stehen und n für 1 oder 2 steht, handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2015/062096

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-19 (in part)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K8/588 C07D207/448 C07D207/452 C08F222/40
ADD.

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 C07D C08F

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	WO 2012/069478 A1 (BASF SE [DE]; LANGLOTZ BJOERN [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]) 31 May 2012 (2012-05-31) claims 1,16 the whole document -----	1-19
A	WO 2010/133527 A2 (BASF SE [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; PFEUFFER THOMAS [DE]; SC) 25 November 2010 (2010-11-25) claims 1,19 the whole document -----	1-19
A	WO 2012/136613 A1 (BASF SE [DE]; BASF CANADA INC [CA]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; AS) 11 October 2012 (2012-10-11) claim 1 the whole document -----	1-19
	-/--	

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 24 August 2015	Date of mailing of the international search report 09/11/2015
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/062096

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/069438 A1 (BASF SE [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; LANGLOTZ BJOERN [DE]) 31 May 2012 (2012-05-31) claims 1,12 the whole document	1-19
A	WO 2012/069477 A1 (BASF SE [DE]; LANGLOTZ BJOERN [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; SP) 31 May 2012 (2012-05-31) claim 1 the whole document	1-19
A	US 4 653 584 A (BALL LAWRENCE E [US] ET AL) 31 March 1987 (1987-03-31) claim 1 the whole document	1-19
A	US 2011/237468 A1 (REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE] ET AL) 29 September 2011 (2011-09-29) claims 47, 67, 68 the whole document	1-19
A	US 2013/315852 A1 (STREULI DAVID C [US]) 28 November 2013 (2013-11-28) paragraphs [0051], [0086] the whole document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012069478	A1	31-05-2012	AR 083976 A1 10-04-2013
			CA 2818847 A1 31-05-2012
			CN 103328602 A 25-09-2013
			EP 2643424 A1 02-10-2013
			RU 2013128418 A 27-12-2014
			WO 2012069478 A1 31-05-2012
WO 2010133527	A2	25-11-2010	AR 076912 A1 20-07-2011
			AU 2010251271 A1 24-11-2011
			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
			UA 104316 C2 27-01-2014
			WO 2010133527 A2 25-11-2010
WO 2012136613	A1	11-10-2012	AU 2012238764 A1 12-09-2013
			CA 2826635 A1 11-10-2012
			CN 103429697 A 04-12-2013
			EA 201391474 A1 30-04-2014
			EP 2694618 A1 12-02-2014
			WO 2012136613 A1 11-10-2012
WO 2012069438	A1	31-05-2012	AU 2011333883 A1 13-06-2013
			CA 2818016 A1 31-05-2012
			CN 103328601 A 25-09-2013
			EA 201390770 A1 30-12-2013
			EP 2643422 A1 02-10-2013
			WO 2012069438 A1 31-05-2012
WO 2012069477	A1	31-05-2012	AR 083975 A1 10-04-2013
			AU 2011333834 A1 27-06-2013
			CA 2817792 A1 31-05-2012
			CN 103339220 A 02-10-2013
			EA 201390769 A1 30-12-2013
			EP 2643423 A1 02-10-2013
			WO 2012069477 A1 31-05-2012
			US 4653584 A 31-03-1987 NONE
US 2011237468	A1	29-09-2011	AU 2009328509 A1 21-07-2011
			CA 2703043 A1 18-06-2010
			CN 102369254 A 07-03-2012
			EP 2204431 A1 07-07-2010
			EP 2379669 A1 26-10-2011
			RU 2011129227 A 27-01-2013
			US 2011237468 A1 29-09-2011
			WO 2010069607 A1 24-06-2010
US 2013315852 A1 28-11-2013 CN 103347992 A 09-10-2013			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/062096

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		EP 2646539 A1	09-10-2013
		US 2013315852 A1	28-11-2013
		WO 2012075274 A1	07-06-2012
<hr/>			

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-19 (in part)

Method for extracting crude oil from underground oil deposits according to claim 1, comprising macromers B of general formula (I).

Water-soluble copolymer (P) according to claim 13, comprising macromers B of general formula (I).

Monoethylenically unsaturated macromonomers according to claim 19, comprising macromers B of general formula (I).

2. Claims 1-19 (in part)

Method for extracting crude oil from underground oil deposits according to claim 1, comprising macromers B of general formula (II).

Water-soluble copolymer (P) according to claim 13, comprising macromers B of general formula (II).

Monoethylenically unsaturated macromonomers according to claim 19, comprising macromers B of general formula (II).

3. Claims 1-19 (in part)

Method for extracting crude oil from underground oil deposits according to claim 1, comprising macromers B of general formula (III).

Water-soluble copolymer (P) according to claim 13, comprising macromers B of general formula (III).

Monoethylenically unsaturated macromonomers according to claim 19, comprising macromers B of general formula (III).

4. Claims 1-19

Method for extracting crude oil from underground oil deposits according to claim 1, comprising macromers B of general formula (IV).

Water-soluble copolymer (P) according to claim 13, comprising macromers B of general formula (IV).

Monoethylenically unsaturated macromonomers according to claim 19, comprising macromers B of general formula (IV).

5. Claims 1-19 (in part)

Method for extracting crude oil from underground oil deposits according to claim 1, comprising macromers B of general formula (V).

Water-soluble copolymer (P) according to claim 13, comprising macromers B of general formula (V).

Monoethylenically unsaturated macromonomers according to claim 19, comprising macromers B of general formula (V).

6. Claims 1-19 (in part)

Method for extracting crude oil from underground oil deposits according to claim 1, comprising macromers B of general formula (VI).

Water-soluble copolymer (P) according to claim 13, comprising macromers B of general formula (VI).

Monoethylenically unsaturated macromonomers according to claim 19, comprising macromers B of general formula (VI).

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-19 (teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K8/588 C07D207/448 C07D207/452 C08F222/40 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C07D C08F		
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	WO 2012/069478 A1 (BASF SE [DE]; LANGLOTZ BJOERN [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]) 31. Mai 2012 (2012-05-31) Ansprüche 1,16 das ganze Dokument -----	1-19
A	WO 2010/133527 A2 (BASF SE [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; PFEUFFER THOMAS [DE]; SC) 25. November 2010 (2010-11-25) Ansprüche 1,19 das ganze Dokument -----	1-19
A	WO 2012/136613 A1 (BASF SE [DE]; BASF CANADA INC [CA]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; AS) 11. Oktober 2012 (2012-10-11) Anspruch 1 das ganze Dokument -----	1-19
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. August 2015		09/11/2015
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 Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2012/069438 A1 (BASF SE [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; LANGLOTZ BJOERN [DE]) 31. Mai 2012 (2012-05-31) Ansprüche 1,12 das ganze Dokument	1-19
A	WO 2012/069477 A1 (BASF SE [DE]; LANGLOTZ BJOERN [DE]; REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE]; SP) 31. Mai 2012 (2012-05-31) Anspruch 1 das ganze Dokument	1-19
A	US 4 653 584 A (BALL LAWRENCE E [US] ET AL) 31. März 1987 (1987-03-31) Anspruch 1 das ganze Dokument	1-19
A	US 2011/237468 A1 (REICHENBACH-KLINKE ROLAND [DE] ET AL) 29. September 2011 (2011-09-29) Ansprüche 47, 67, 68 das ganze Dokument	1-19
A	US 2013/315852 A1 (STREULI DAVID C [US]) 28. November 2013 (2013-11-28) Absätze [0051], [0086] das ganze Dokument	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/062096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012069478	A1	31-05-2012	AR 083976 A1	10-04-2013
			CA 2818847 A1	31-05-2012
			CN 103328602 A	25-09-2013
			EP 2643424 A1	02-10-2013
			RU 2013128418 A	27-12-2014
			WO 2012069478 A1	31-05-2012
WO 2010133527	A2	25-11-2010	AR 076912 A1	20-07-2011
			AU 2010251271 A1	24-11-2011
			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
			UA 104316 C2	27-01-2014
			WO 2010133527 A2	25-11-2010
WO 2012136613	A1	11-10-2012	AU 2012238764 A1	12-09-2013
			CA 2826635 A1	11-10-2012
			CN 103429697 A	04-12-2013
			EA 201391474 A1	30-04-2014
			EP 2694618 A1	12-02-2014
			WO 2012136613 A1	11-10-2012
WO 2012069438	A1	31-05-2012	AU 2011333883 A1	13-06-2013
			CA 2818016 A1	31-05-2012
			CN 103328601 A	25-09-2013
			EA 201390770 A1	30-12-2013
			EP 2643422 A1	02-10-2013
			WO 2012069438 A1	31-05-2012
WO 2012069477	A1	31-05-2012	AR 083975 A1	10-04-2013
			AU 2011333834 A1	27-06-2013
			CA 2817792 A1	31-05-2012
			CN 103339220 A	02-10-2013
			EA 201390769 A1	30-12-2013
			EP 2643423 A1	02-10-2013
			WO 2012069477 A1	31-05-2012
			US 4653584	A
US 2011237468	A1	29-09-2011	AU 2009328509 A1	21-07-2011
			CA 2703043 A1	18-06-2010
			CN 102369254 A	07-03-2012
			EP 2204431 A1	07-07-2010
			EP 2379669 A1	26-10-2011
			RU 2011129227 A	27-01-2013
			US 2011237468 A1	29-09-2011
			WO 2010069607 A1	24-06-2010
US 2013315852	A1	28-11-2013	CN 103347992 A	09-10-2013

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/062096

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		EP 2646539 A1	09-10-2013
		US 2013315852 A1	28-11-2013
		WO 2012075274 A1	07-06-2012

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-19(teilweise)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gemäss Anspruch 1, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (I).
Wasserlösliches Copolymer (P) gemäss Anspruch 13, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (I).
Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere gemäss Anspruch 19, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (I).

2. Ansprüche: 1-19(teilweise)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gemäss Anspruch 1, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (II).
Wasserlösliches Copolymer (P) gemäss Anspruch 13, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (II).
Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere gemäss Anspruch 19, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (II).

3. Ansprüche: 1-19(teilweise)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gemäss Anspruch 1, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (III).
Wasserlösliches Copolymer (P) gemäss Anspruch 13, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (III).
Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere gemäss Anspruch 19, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (III).

4. Ansprüche: 1-19(teilweise)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gemäss Anspruch 1, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (IV).
Wasserlösliches Copolymer (P) gemäss Anspruch 13, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (IV).
Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere gemäss Anspruch 19, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (IV).

5. Ansprüche: 1-19(teilweise)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gemäss Anspruch 1, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (V).
Wasserlösliches Copolymer (P) gemäss Anspruch 13, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (V).

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere gemäss Anspruch 19, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (V).

6. Ansprüche: 1-19(teilweise)

Verfahren zur Förderung von Erdöl aus unterirdischen Erdöllagerstätten gemäss Anspruch 1, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (VI).

Wasserlösliches Copolymer (P) gemäss Anspruch 13, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (VI).

Monoethylenisch ungesättigte Makromonomere gemäss Anspruch 19, umfassend Makromere B der allgemeinen Formel (VI).
