

(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
21. Februar 2008 (21.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/019987 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 283/04 (2006.01) **C09K 8/42** (2006.01)
C04B 24/28 (2006.01) **C09K 8/508** (2006.01)
C04B 24/34 (2006.01) **C09K 8/514** (2006.01)

83308 Trostberg (DE). **SPINDLER, Christian** [DE/DE];
Mehring Strasse 4, 84489 Burghausen (DE).

(74) **Anwalt: HOFFMANN . EITL**; Arabellastrasse 4,
81925 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/058271

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. August 2007 (09.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 038 809.7 18. August 2006 (18.08.2006) DE

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **MATZINGER, Martin** [DE/DE]; Lindach 33, 83308 Trostberg (DE). **REICHENBACH-KLINKE, Roland** [DE/DE]; Gmelchstrasse 28, 83278 Traunstein (DE). **KEILHOFER, Gregor** [DE/DE]; Am Anger 19, 83342 Tacherting (DE). **PLANK, Johann** [DE/DE]; Gräfin-Adelheid-Strasse 9,

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(54) **Title:** WATER-SOLUBLE AND BIODEGRADABLE COPOLYMERS ON A POLYAMIDE BASIS AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** WASSERLÖSLICHE UND BIOLOGISCH ABBAUBARE COPOLYMERE AUF POLYAMIDBASIS UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of copolymers on a polyamide basis, containing at least one graft lateral chain consisting of ethylenic unsaturated compounds, in construction chemistry, as well as with the prospecting, exploiting and completion of oil- and gas deposits and with deep bore holes. Preference is given to the use with compounds containing hydraulic binding agents, particularly as a water-retaining agent. The cementing of oil- and gas drillings is of particular importance. Typical representatives of the polyamide component are natural polyamides, like caseins, galantines, collagens and soy proteins. The copolymers used in the invention, having typically a molar mass of $M_n > 20\ 000$ g/mol, representatives being water-soluble and biodegradable are particularly preferred.

(57) **Zusammenfassung:** Beansprucht wird die Verwendung von Copolymeren auf Polyamidbasis, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthalten in bauchemi sehen Anwendungen, sowie bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten und bei Tiefenbohrungen. Bevorzugt ist die Verwendung für hydraulische Bindemittel enthaltende Zusammensetzungen und hier insbesondere als Wasserretentionsmittel. Im Vordergrund steht vor allem die Zementierung von Öl- und Gasbohrungen. Typische Vertreter der Polyamid-Komponente sind natürliche Polyamide, und zwar Caseine, Gelatinen, Kollagene und Sojaproteine. Bei den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren, die üblicherweise eine Molmasse $M_n > 20\ 000$ g/mol aufweisen, werden insbesondere solche Vertreter bevorzugt, die wasserlöslich sind und biologisch abbaubar.

WO 2008/019987 A1

Wasserlösliche und biologisch abbaubare Copolymere auf
Polyamidbasis und deren Verwendung

5 Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die neue Verwendung von Copolymeren auf Polyamidbasis.

10 Wasserlösliche Polymere, welche durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden, finden vielfältige Verwendung als Additive in bauchemischen Anwendungen und bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten.

15 Aus US 4,053,323 und US 3,936,408 ist die Verwendung von Polyamidosulfonaten als Fließmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere bei der Zementierung von Bohrlöchern bekannt. In WO 03/085013 A1 werden wasserlösliche
20 Copolymere auf Basis olefinischer Sulfonsäuren und deren Verwendung als Wasserretentionsmittel für wässrige Baustoffsysteme diskutiert, welche mineralische Bindemittel enthalten. In DE 102 29 837 A1 sind polymere Wasserrückhaltemittel für Bohrspülungen und Zementschlämmen
25 auf Basis Vinyl-haltiger Sulfonsäuren beschrieben. Gemäß dem US-Patent 4,654,085 wird Polyacrylamid zusammen mit Cellulose- und Stärkeethern als Additiv zur Verbesserung der Standfestigkeit von Zementformulierungen verwendet. Des Weiteren werden zur Verringerung des Wasserzuflusses bei der
30 Förderung von Öl oder Gas wasserlösliche Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkylensulfonsäure, N-Vinylamiden, Acrylamid und Vinylphosphonsäure eingesetzt (vgl. WO 03/033860 A2). Aus EP 0427107 A2 ist die Verwendung eines wasserlöslichen Copolymers bestehend aus ethylenisch ungesättigten
35 Sulfonsäuren und Acrylamiden als rheologisches Additiv für

Bohrspülungen bekannt. Ein weiteres Anwendungsgebiet für wasserlösliche Polymere, welche mit Hilfe einer Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden, ist die Entölung von mineralöhlhaltigen Sand- oder Gesteinsmassen, wie in EP 095730 A2 diskutiert. Die Verwendung von Copolymeren auf Basis von hydrolysiertem Acrylamid und Sulfonsäure-Derivaten als Wasserrückhaltemittel in Zementschlämmen ist dem US-Patent 4,015,991 zu entnehmen.

Wasserretentionsmittel dienen dazu, das Entweichen von Wasser aus Schlämmen anorganischer oder organischer Bindemittel oder Pigmente zu verringern oder vollständig zu verhindern. Ursache für den Wasserverlust sind meist Kapillarkräfte, die von porösen Untergründen ausgehen. Wasserretentionsmittel können entweder durch ihre chemische Struktur Wasser an sich binden oder aber die Ausbildung eines dichten Filterkuchens auf dem Untergrund fördern. Wasserretentionsmittel werden zu diesem Zweck wie eben beschrieben z. B. in Putzen, Fliesenklebern, Fugenmörtel, Spachtel- und Selbstverlaufmassen, aber auch in Tiefbohrzementschlämmen eingesetzt. Außerdem werden sie unter anderem auch in wässrigen Tonsuspensionen, die z. B. als Bohrflüssigkeiten dienen können, verwendet. Aus dem Stand der Technik sind eine Reihe von Verbindungen mit derartigen Fähigkeiten bekannt. So beschreibt EP-A 1 090 889 Mischungen aus Ton und Guar als Wasserretentionsmittel. DE-OS 195 43 304 und US 5,372,642 offenbaren Cellulosederivate als Wasserretentionsmittel, EP-A 116 671, EP-A 483 638 und EP-A 653 547 beschreiben synthetische Polymere, die als Comonomer acrylamidosubstituierte Sulfonsäuren enthalten.

Alle diese aus dem Stand der Technik bekannten wasserlöslichen Polymere, welche durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden, sind in der Regel nicht biologisch abbaubar. Somit können sich
5 diese Verbindungen in der Umwelt anreichern und zur Kontamination von Böden oder Gewässern beitragen. Dies ist von besonderer Relevanz, wenn Zementschlämmen z.B. mit Trinkwasser oder landwirtschaftlichen Nutzflächen in Kontakt kommen. Besonders zu berücksichtigen ist in diesem
10 Zusammenhang auch die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren bei der Exploration und Produktion von Erdöl oder Erdgas auf hoher See, also im sogenannten Off-shore-Bereich. Hier finden diese Polymere zum Beispiel als Wasserrückhaltemittel für zementäre Systeme in der
15 Konstruktion von Bohrplattformen und in der Bohrlochzementierung Anwendung. Die eingesetzten Polymere können im ersten Fall durch Seewasser ausgewaschen werden und im letzteren Fall aus der Zementschlämme in wasserführende Formationsschichten übertreten. Deswegen sind nach der
20 „Konvention für den Schutz der Marinen Umwelt im Nord-Ost-Atlantik“ (OSPAR Convention) bioabbaubare Produkte beim Einsatz in mariner Umgebung zu bevorzugen.

Vereinzelt nennt der Stand der Technik bereits bioabbaubare,
25 polymere Additive für Zementschlämmen. So sind aus US 6,019,835 modifizierte Lignosulfonate als bioabbaubare Fließmittel bekannt. Die vorveröffentlichte US-Anmeldung 2002/0005287 beschreibt Polyasparaginsäure als bioabbaubares Hochleistungsfließmittel. Wasserlösliche, biologisch
30 abbaubare Copolymere auf Polyamidbasis und deren Verwendung sind aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 103 14 354 A1 bekannt. Die dort beschriebenen Copolymere besitzen mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette, aufgebaut aus

Aldehyden und schwefelhaltigen Säuren und ggf. aus mindestens einer Verbindung der Reihe Ketone, aromatische Alkohole, Harnstoff-Derivate und Amino-s-triazine. Als bevorzugte Polyamid-Komponenten sind natürliche Polyamide, wie Caseine, Gelatinen und Collagene genannt. Verwendung finden die hier beschriebenen Copolymere insbesondere als Fließmittel oder Wasserretentionsmittel für anorganische Bindemittel und Pigmente. Das geschilderte Wasserrückhaltevermögen geht überwiegend auf synergistische Wirkungsweisen der beschriebenen Copolymere zusammen mit modifizierten Polysacchariden zurück.

US 6,840,319 beschäftigt sich unter anderem mit Zusammensetzungen und bioabbaubaren Additiven zur Fluid-Loss-Kontrolle beim Zementieren unterirdischer Formationszonen. Bei diesem Additiv handelt es sich um ein Kondensationsprodukt von Gelatine, Formaldehyd, Natriumsulfit und Aceton, sowie eine mit Ethylenoxid substituierte Hydroxyethylzellulose.

Gegenstand von US 6,681,856 ist ein Verfahren zur Zementierung unterirdischer Zonen, bei dem auf bioabbaubare Dispergiermittel zurückgegriffen wird. Die jeweiligen Dispergiermittel umfassen ein Pfropfpolymer auf Polyamidbasis, welches mindestens eine Seitenkette enthält, die auf Aldehyd und Schwefel-haltige Säuren oder deren Salze zurückgeht.

Zwar sind alle diese wasserlöslichen Polymere biologisch abbaubar; sie weisen aber in der Regel den großen Nachteil auf, dass sie keine so große Variabilität der chemischen Zusammensetzung erlauben, wie die aus ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebauten Polymere, und daher auch

in ihrer Anwendungsbreite, d.h. beispielsweise gegenüber Temperatur- oder Druckänderungen bzw. gegenüber Schwankungen des wässrigen Mediums bzgl. der Salzkonzentration, stark limitiert sind. Da eine Vielzahl verschiedener ethylenisch ungesättigter Monomere zur Verfügung stehen, welche jeweils unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, lässt sich meist durch Variation der Monomere für viele Anforderungen ein passendes Polymer „maßschneidern“.

10 Gelatinepfropfpolymeren sind generell aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 015 880 bekannt. Gemäß dieser Veröffentlichung werden die Polymere in Empfangselementen eingesetzt und dienen dabei insbesondere als Farbstoffbeizmittel für fotografische Materialien. Die beschriebenen Pfropfpolymeren bestehen mindestens aus drei 15 Komponenten, bei denen es sich um wasserlösliche proteinartige Polymere, ein bei der Homopolymerisation ein wasserunlösliches Polymer lieferndes Monomer und schließlich um ein eine Sulfonatgruppe enthaltendes und bei der 20 Homopolymerisation ein wasserlösliches Polymer lieferndes Monomer handelt. Gelatine wird als typischer Vertreter der wasserlöslichen, proteinartigen Polymere bezeichnet und Acrylmonomere als typische Vertreter der Monomere, die ein wasserunlösliches Polymer liefern.

25

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Copolymere auf Polyamidbasis, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthalten, neuen 30 Anwendungsbereichen zuzuführen.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch die Verwendung dieser Copolymere für bauchemische Anwendungen sowie bei der

Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten.

Überraschend wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung
5 festgestellt, dass sie nicht nur ganz allgemein für
bauchemische Anwendungen geeignet sind, sondern insbesondere
als Wasserrückhaltemittel vor allem im Hochleistungsbereich.
Sie entfalten dabei generell eine nur wenig ausgeprägte
verzögernde Wirkung, wobei sie ihre vorteilhaften
10 Eigenschaften selbst unter Extrembedingungen wie hohe
Temperaturen, hohe Drücke und hohe Salzkonzentrationen
zeigen. Dies war in diesem Ausmaß nicht zu erwarten. Darüber
hinaus wurde vollkommen unerwartet festgestellt, dass die
bekannten Copolymere je nach Zusammensetzung der
15 aufgepfropften Seitenkette auch als Fließmittel,
rheologisches Additiv, Verzögerer oder
Wasserzuflussregulierer hervorragend geeignet sind. Die
Copolymere gemäß vorliegender Erfindung sind dabei innerhalb
ihres unerwartet breiten Anwendungsspektrums im Gegensatz zu
20 den bisher bekannten Vertretern zusätzlich bioabbaubar.

Aus den dargelegten Gründen schließt die vorliegende
Erfindung eine spezielle Verwendung ein, bei der die
Copolymeren auf Polyamid-Basis als Additiv für hydraulische
25 Bindemittel enthaltende Zusammensetzungen und insbesondere
als Wasserretentionsmittel eingesetzt werden. Mitumfasst ist
ebenfalls die Verwendungsvariante bei der Erschließung,
Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und
Erdgaslagerstätten, bei Tiefenbohrungen und im Tunnelbau. Als
30 besonders bevorzugt ist eine Verwendungsvariante anzusehen,
bei der die Copolymeren bei der Zementierung von Öl- und
Gasbohrungen insbesondere im Off-shore-Bereich Verwendung
finden.

Als bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verwendung von Copolymeren anzusehen, die die Polyamid-Komponente in Anteilen von 10 bis 95 Gew.-% und bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-% und die ethylenisch ungesättigte Komponente in Anteilen von 5 bis 90 Gew.-% und bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% enthalten.

Als besonders vorteilhaft hat es sich gezeigt, wenn Copolymere verwendet werden, die als Polyamid-Komponente natürliche Polyamide, vor allem in Form von Caseinen, Gelatinen, Kollagenen, Knochenleimen, Blutalbuminen und Sojaproteinen, synthetische Polyamide und hier besonders Polyasparaginsäuren oder Copolymere aus Asparagin- und Glutaminsäure enthalten. Die Erfindung schließt ebenfalls Polyamidkomponenten ein, die durch Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation, wie z.B. durch enzymatischen Abbau aus den oben erwähnten Polyamiden hervorgehen, sowie beliebige Mischungen der genannten Vertreter.

20

Als ebenfalls bevorzugt gilt die Verwendung von Copolymeren, die als ethylenisch ungesättigte Komponente vinylhaltige Verbindungen in ihren O-, S-, P- und N-Formen enthalten. Ausgewählt werden derartige Verbindungen aus der Reihe der Vinylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylacrylsäure, 2-Propylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylphosphonsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure sowie deren Amide. Geeignet sind allerdings auch allgemein Styrole. Besonders bevorzugt sind die genannten Vertreter und deren äquivalente Verbindungen in sulfonierter Form, wie sie vinylhaltige Sulfonsäuren darstellen. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS),

Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure und deren mindestens 1-wertige Salze. In speziellen Verwendungsfällen können die genannten Salze als Kation eines der Reihe Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} und/oder Fe^{2+} enthalten und als Anion ein Carbonat, Sulfat, Hydroxid oder Chlorid.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich die Verwendung vor allem von Copolymeren als besonders vorteilhaft gezeigt, die nach einem speziellen Verfahren hergestellt wurden:

10

Bevorzugt wird dabei eine Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen -10 und 250 °C und insbesondere zwischen 0 und 100 °C, die vorzugsweise jeweils in Gegenwart eines Lösemittels und insbesondere in Gegenwart eines polaren Lösemittels wie Wasser oder Dimethylsulfoxid durchgeführt wird.

15

Die Erfindung berücksichtigt aber auch die Bildung der Pfropfpolymeren durch thermische Behandlung, wie z. B. durch Co-Trocknung des Polyamids und der zu pfropfenden Verbindung.

20

Insbesondere sind Copolymere geeignet, zu deren Seitenketten-Aufbau aus den einzelnen Bausteinen („grafting from“) als Lösemittel Wasser oder andere polare Lösemittel eingesetzt werden können. Polymere mit höheren Molmassen können erhalten werden, wenn entweder wasserfrei gearbeitet oder aber das Wasser während der Reaktion destillativ abgetrennt wird.

25

Neben der Modifizierung des Polyamids in Lösung kann aber auch in Substanz gepfropft werden. Auch mit dieser Variante werden Polymere mit vergleichsweise großer Molmasse erhalten. Sind die auf das Polyamid zu pfropfenden Verbindungen in Lösemitteln löslich, die nur schlecht mit Wasser mischbar

30

sind, so können die Pfropfpolymeren durch Grenzflächenkondensation aufgebaut werden: Dazu werden zunächst z.B. Sojaproteinisolat in einer wässrigen Phase und die zu pfropfenden Verbindungen in einer organischen Phase gelöst. Durch starkes Vermischen der beiden Phasen (z.B. durch einen Turax-Rührer) kann die Polykondensation an der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase stattfinden.

Neben den beschriebenen Möglichkeiten können die Copolymeren auch während der thermischen Co-Trocknung einer Lösung erzeugt werden. Hierbei kommt vor allem Wasser als Lösemittel in Frage. Der Trocknungsvorgang erfolgt am Besten durch Sprühtrocknung oder Walzentrocknung.

Alle Pfropfungsreaktionen sollten in einem Temperaturbereich zwischen -10 °C und 250 °C durchgeführt werden. Wenn in Lösung gearbeitet wird, ist ein Temperaturbereich zwischen 0 °C und 130 °C bevorzugt. Es kann bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem Druck gearbeitet werden.

Die vorliegende Erfindung schließt insbesondere eine Verwendungsalternative ein, bei der Copolymeren eingesetzt werden, die durch Funktionalisierung der Polyamidkomponente mit einer Doppelbindung hergestellt wurden. Die Reaktion erfolgt dabei mit max. 10 Gew.-% einer Anhydrid-Verbindung vom Typ Maleinsäure- oder Methacrylsäureanhydrid oder einer Epoxid-Verbindung vom Typ Glycidylmethacrylat und eine anschließende Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindung an die erhaltene Doppelbindung. Möglich ist ebenfalls die Verwendung von Copolymeren, die zusätzlich vernetzt wurden, was insbesondere mit Hilfe von mehrfach

funktionalen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie z. B. Di- oder Trimethacrylaten, erfolgt sein kann.

Schließlich berücksichtigt die vorliegende Erfindung die
5 Verwendung von Copolymeren, die eine Molmasse $\overline{M}_n > 5\ 000$
g/mol, insbesondere $> 10\ 000$ g/mol,
bevorzugt $> 20\ 000$ g/mol und besonders bevorzugt
 $> 50\ 000$ g/mol besitzen. Insgesamt unterliegt das
Molekulargewicht der erfindungsgemäß verwendeten Copolymere
10 allerdings keiner Einschränkung.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass sich für die
beanspruchten Verwendungszwecke Copolymere insbesondere
eignen, die wasserlöslich und/oder biologisch abbaubar sind,
15 was vor allem im Ölfeldbereich und hier insbesondere bei den
typischen Off-shore-Anwendungen von Bedeutung sein kann.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Vorteile der
vorliegenden Erfindung.

Beispiele1. Herstellungsbeispiele:1.1

5 169 g technische Gelatine (Bloom 450) wurde unter Erwärmen auf 70 °C in 700 g Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit NaOH auf 8,5 eingestellt. Danach wurden innerhalb von 60 min 1,4 g Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben. Dabei wurde der pH-Wert durch die gleichzeitige Zudosierung von NaOH bei 8,5
10 gehalten. Nach der vollständigen Zugabe des Maleinsäureanhydrids wurde 60 min bei 70 °C nachgerührt. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf 60 °C abkühlen und es wurde eine Lösung von 60 g AMPS in wässriger NaOH zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 eingestellt und es
15 wurde 60 min mit N₂ gespült. Die Reaktion wurde danach durch Zugabe von 0,2 g Na₂S₂O₈ gestartet und es wurde insgesamt 90 min bei 60 °C polymerisiert. Während der Reaktion war ein deutlicher Viskositätsanstieg zu beobachten.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung
20 eine Viskosität von 2 000 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 26 °C.

1.2:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.1 unter Verwendung von 0,4 g
25 einer Azoverbindung (Wako V 50) als Starter.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Viskosität von 112 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 29 °C.

30 1.3:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.2 unter Verwendung von Knochenleim statt technischer Gelatine.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Viskosität von 34 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 10 °C.

5 1.4:

67 g Knochenleim wurden unter Erwärmen auf 70 °C in 270 g Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit NaOH auf 8,5 eingestellt. Danach wurden innerhalb von 60 min 2,8 g Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben. Dabei wurde der
10 pH-Wert durch die gleichzeitige Zudosierung von NaOH bei 8,5 gehalten. Nach der vollständigen Zugabe des Maleinsäureanhydrids wurde 60 min bei 70 °C nachgerührt. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf 60 °C abkühlen und es wurde eine Lösung von 50 g AMPS und 6 g *N,N*-
15 Dimethylacrylamid (DMAA) in wässriger NaOH zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 eingestellt und es wurde 60 min mit N₂ gespült. Die Reaktion wurde danach durch Zugabe von 0,8 g Wako V50 gestartet und es wurde insgesamt 90 min bei 60 °C polymerisiert. Während der Reaktion war ein deutlicher
20 Viskositätsanstieg zu beobachten.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 22 000 cP (gemessen bei 60 °C).

25 1.5:

93 g Knochenleim wurden unter Erwärmen auf 70 °C in 380 g Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit NaOH auf 8,5 eingestellt. Danach wurden innerhalb von 60 min 4,0 g Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben. Dabei wurde der
30 pH-Wert durch die gleichzeitige Zudosierung von NaOH bei 8,5 gehalten. Nach der vollständigen Zugabe des Maleinsäureanhydrids wurde 60 min bei 70 °C nachgerührt. Anschließend ließ man die Reaktionsmischung auf 60 °C

abkühlen und es wurde eine Lösung von 64 g AMPS, 19,6 g *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) und 2 g Acrylsäure in wässriger NaOH zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 eingestellt und es wurde 60 min mit N₂ gespült. Die Reaktion wurde danach durch Zugabe
5 von 1,4 g tert.-Butylhydroperoxid gestartet und es wurde insgesamt 90 min bei 60 °C polymerisiert. Während der Reaktion war ein deutlicher Viskositätsanstieg zu beobachten. Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 137 000 cP (gemessen bei 60
10 °C).

1.6:

36 g Knochenleim wurden unter Erwärmen auf 70 °C in 130 g
15 Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit 3 g 20%iger NaOH auf 8,5 eingestellt. Danach wurden innerhalb von 60 min 1,5 g Maleinsäureanhydrid portionsweise zugegeben. Dabei wurde der pH-Wert durch die gleichzeitige Zudosierung von 5 g 20%iger NaOH bei 8,5 gehalten. Nach der vollständigen Zugabe des
20 Maleinsäureanhydrids wurde 120 min bei 70 °C nachgerührt. Anschließend wurden 23 g AMPS, 7 g *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) und 0,7 g Acrylsäure zugegeben. Nach einer Wartezeit von 15 min wurde der pH-Wert mit 23 g 20%iger NaOH auf 7,6 eingestellt und es wurde ca. 60 min mit N₂ gespült. Die
25 Reaktion wurde danach durch Zugabe von 1,2 g Wako V50 gestartet und es wurde insgesamt 90 min bei 70 °C polymerisiert. Während der Reaktion war ein deutlicher Viskositätsanstieg zu beobachten.
Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung
30 eine Brookfield-Viskosität von 160 cP (gemessen bei 60 °C).

1.7:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.6 unter Verwendung von 21,8 g AMPS, 6,6 g DMAA, 0,7 g Acrylsäure und 1,4 g Vinyltrimethoxysilan als Monomermischung.

5 Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 4000 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 26 °C.

1.8:

10 Vorgehensweise analog Beispiel 1.6 unter Verwendung von 22,5 g AMPS, 6,9 g DMAA und 1,2 g Vinylphosphonsäure als Monomermischung.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 150 cP (gemessen bei 60 °C)
15 und einen Gelpunkt von 23 °C.

1.9:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.6 unter Verwendung von 22 g AMPS, 6,7 g DMAA, 1 g Vinylphosphonsäure und 0,7 g Acrylsäure
20 als Monomermischung.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 200 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 23 °C.

25 1.10:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.9 unter Verwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ statt NaOH.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 190 cP (gemessen bei 60 °C)
30 und einen Gelpunkt von 23 °C.

1.11:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.9 unter Zusatz von 0,1 g Methylenbisacrylamid als Vernetzer.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung
5 eine Brookfield-Viskosität von 4300 cP (gemessen bei 60 °C).

1.12:

36 g Knochenleim wurden unter Erwärmen auf 70 °C in 130 g Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit 3 g 20%iger NaOH auf 8,5
10 eingestellt. Danach wurden 1,5 g Maleinsäureanhydrid zugegeben. Dabei wurde der pH-Wert durch die gleichzeitige Zudosierung von 5 g 20%iger NaOH bei 8,5 gehalten. Anschließend wurde 120 min bei 70 °C gerührt. Im nächsten Schritt wurden 12 g AMPS, 7 g *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA),
15 0,6 g Vinylphosphonsäure und 0,3 g Acrylsäure zugegeben. Nach einer Wartezeit von 15 min wurde der pH-Wert mit 13 g 20%iger NaOH auf 7,6 eingestellt und 7,3 g einer 1%igen wässrigen Lösung Methylenbisacrylamid zugegeben. Die Reaktion wurde danach durch Zugabe von 1,2 g Wako V50 gestartet und es wurde
20 insgesamt 90 min bei 70 °C polymerisiert. Während der Reaktion war ein deutlicher Viskositätsanstieg zu beobachten. Die gesamte Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre (N₂) durchgeführt.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung
25 eine Brookfield-Viskosität von 700 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 26°C.

1.13:

Vorgehensweise analog Beispiel 1.12 unter Verwendung von nur
30 8 g AMPS.

Das so erhaltene Copolymer besitzt in einer 15 %igen Lösung eine Brookfield-Viskosität von 19 000 cP (gemessen bei 60 °C) und einen Gelpunkt von 28°C.

2. Anwendungsbeispiele:

2.1

Die Rheologie und der Fluid Loss wurden mit 2% bwoc des jeweiligen Additivs in folgender Schlämme gemäß der API-Norm
5 nach 10A bei 140 °F bestimmt:

700 g Class H Zement

266 g Wasser dest.

0,5 g Tributylphosphat (Entschäumer)

Additiv	Fann 35							Fluid loss [ml]
	T [°F]	300	200	100	6	3	600	
Techn. Gelatine (Vergleich)	140	122	95	67	40	34	182	> 1000 „blow out“
Bsp. 1.1	140	75	49	24	2	2	146	48
Bsp. 1.2	140	89	56	29	3	2	160	60
Bsp. 1.3	140	76	48	23	3	2	138	32

10

Die Beispiele zeigen, dass erfindungsgemäß die Copolymere nicht nur als Wasserretentionsmittel wirken, sondern auch die Fließeigenschaften der Schlämme signifikant verbessern.

15 2.2:

Die Rheologie und der Fluid Loss wurden mit 1% bwoc des jeweiligen Additivs in folgender Zementschlämme gemäß der API-Norm nach 10A bei 190 °F bestimmt:

700 g Class H Zement

20 266 g Wasser dest.

0,5 g Tributylphosphat (Entschäumer)

Additiv	Fann 35							Fluid loss [ml]
	T [°F]	300	200	100	6	3	600	
Bsp. 1.9	190	77	51	27	3	2	135	68
Bsp. 1.10	190	21	14	7	1	1	40	60
Bsp. 1.11	190	117	83	46	5	3	195	58
Bsp. 1.12	190	83	58	32	3	2	144	52
Bsp. 1.13	190	73	49	26	2	1	126	56

Die Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemäßen Copolymere auch bei hohen Temperaturen eine sehr gute Wirkung als Fluid-Loss-Additiv aufweisen.

5

2.3:

Das Copolymer aus Herstellungsbeispiel 1.5 wurde nach den Richtlinien der API (API Recommended Practice 13B-1, 1st Edition, 1990, S. 12ff) als Fluid-Loss-Additiv in folgenden Bohrspülungen untersucht.

Meerwasserspülung: 350 g Bentonit-Suspension (4 Gew.-%)
 15 14 g Meersalz nach DIN 50900
 14 g Copolymer

NaCl-Spülung: 350 g Bentonit-Suspension (4 Gew.-%)
 20 118,1 g NaCl
 10,5 g Copolymer

Bei Raumtemperatur und einem Druck von 100 psi wurde in der Meerwasserspülung ein Fluid-Loss von 5,2 ml und in der NaCl-Spülung ein Fluid-Loss von 3,8 ml gefunden.

- 5 Das Beispiel zeigt, dass erfindungsgemäß die Copolymere auch als Fluid-Loss-Additiv in Bohrspülungen wirken.

3. Untersuchung der Bioabbaubarkeit:

- 10 Das Copolymer aus Herstellungsbeispiel 1.8 wurde bzgl. seiner Bioabbaubarkeit in Meerwasser nach OECD 306 (closed bottle test) evaluiert. Nach 28 Tagen war das Copolymer zu 45% abgebaut.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren auf Polyamidbasis, die mindestens eine aufgepfropfte Seitenkette aufgebaut aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthalten, in bauchemischen Anwendungen sowie bei der Erschließung, Ausbeutung und Komplettierung unterirdischer Erdöl- und Erdgaslagerstätten und bei Tiefenbohrungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1 als Additiv für hydraulische Bindemittel enthaltende Zusammensetzungen, insbesondere als Wasserretentionsmittel.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 bei der Zementierung von Öl- und Gasbohrungen, bevorzugt im Offshore-Bereich.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere die Polyamid-Komponente in Anteilen von 10 bis 95 Gew.-% und bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-% und die ethylenisch ungesättigte Komponente in Anteilen von 5 bis 90 Gew.-% und bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% enthalten.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamid-Komponente ausgewählt wird aus der Reihe der natürlichen Polyamide, besonders bevorzugt Caseine, Gelatinen, Kollagene, Knochenleime, Blutalbumine, Sojaproteine und deren durch Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation entstandene Abbauprodukte, synthetische Polyamide und deren durch Oxidation, Hydrolyse oder Depolymerisation entstandene Abbauprodukte sowie Mischungen daraus aufweist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere als ethylenisch ungesättigte Komponente vinylhaltige Verbindungen in ihren
5 O-, S-, P- und N-Formen ausgewählt aus der Reihe der Vinylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylacrylsäure, 2-Propylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Vinylphosphonsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure sowie deren Amide und Styrole
10 und bevorzugt in sulfonierter Form wie vinylhaltige Sulfonsäure der Reihe 2-Acrylamido-2methylpropansulfonsäure (AMPS), Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure und deren mindestens 1-wertige Salze enthalten.
- 15
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze als Kation eines der Reihe Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} und/oder Fe^{2+} und als Anion ein Carbonat, Sulfat, Hydroxid oder Chlorid enthalten.
- 20
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch direkte Pfropfpolymerisation bei Temperaturen zwischen -10 und 250 °C und insbesondere zwischen 0 und 100 °C,
25 vorzugsweise jeweils in Gegenwart eines Lösemittels und insbesondere eines polaren Lösemittels wie Wasser oder Dimethylsulfoxid hergestellt wurden.
- 30
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch Funktionalisierung der Polyamid-Komponente mit einer Doppelbindung, bevorzugt durch Reaktion mit max. 10 Gew.-% einer Anhydrid-Verbindung vom Typ Maleinsäure- oder

Methacrylsäure-Anhydrid oder einer Epoxid-Verbindung vom Typ Glycidylmethacrylat, und eine sich anschließende Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindung an die erhaltene Doppelbindung hergestellt wurden.

5

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere zusätzlich vernetzt wurden, insbesondere mit Hilfe von mehrfach funktionalen ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie z. B. Di- oder

10

Trimethacrylaten.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere eine Molmasse $\bar{M}_n > 5$ 000 g/mol, insbesondere

15

> 10 000 g/mol, bevorzugt > 20 000 g/mol und besonders bevorzugt

> 50 000 g/mol besitzen.

20 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere wasserlöslich sind.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere biologisch abbaubar

25

sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/058271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F283/04 C04B24/28 C04B24/34 C09K8/42 C09K8/508
C09K8/514

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)
C04B C09K 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 21 904 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 16 November 2000 (2000-11-16) column 3, lines 23,24,34-40; claims 1,5,7 column 5, lines 4-14 column 6, lines 6-17	1
A	----- EP 0 194 889 A (SUN CHEMICAL CORP [US]) 17 September 1986 (1986-09-17) page 1, lines 14-22; claim 1	1-13
A	----- GB 2 422 839 A (SCHLUMBERGER HOLDINGS [VG]) 9 August 2006 (2006-08-09) abstract page 44, line 8 - page 45, line 2	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2007

Date of mailing of the international search report

04/12/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, Silvia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/058271

Patent document cited in search report	A1	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19921904	A1	16-11-2000	AU	4520400 A	05-12-2000
			WO	0069926 A1	23-11-2000
			EP	1183281 A1	06-03-2002
EP 0194889	A	17-09-1986	CA	1278124 C	18-12-1990
			MX	166835 B	09-02-1993
GB 2422839	A	09-08-2006	AU	2006205712 A1	20-07-2006
			CA	2593607 A1	20-07-2006
			WO	2006075154 A1	20-07-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/058271

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F283/04 C04B24/28 C04B24/34 C09K8/42 C09K8/508
C09K8/514

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B C09K 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.
X	DE 199 21 904 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 16. November 2000 (2000-11-16) Spalte 3, Zeilen 23,24,34-40; Ansprüche 1,5,7 Spalte 5, Zeilen 4-14 Spalte 6, Zeilen 6-17 -----	1
A	EP 0 194 889 A (SUN CHEMICAL CORP [US]) 17. September 1986 (1986-09-17) Seite 1, Zeilen 14-22; Anspruch 1 -----	1-13
A	GB 2 422 839 A (SCHLUMBERGER HOLDINGS [VG]) 9. August 2006 (2006-08-09) Zusammenfassung Seite 44, Zeile 8 - Seite 45, Zeile 2 -----	1-13

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

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. November 2007	04/12/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Clement, Silvia
---	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058271

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19921904	A1	16-11-2000	AU	4520400 A	05-12-2000
			WO	0069926 A1	23-11-2000
			EP	1183281 A1	06-03-2002

EP 0194889	A	17-09-1986	CA	1278124 C	18-12-1990
			MX	166835 B	09-02-1993

GB 2422839	A	09-08-2006	AU	2006205712 A1	20-07-2006
			CA	2593607 A1	20-07-2006
			WO	2006075154 A1	20-07-2006
