



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 323008

(13) B1

(51) Int Cl.

C07F 9/38 (2006.01)

C02F 5/14 (2006.01)

C08F 30/02 (2006.01)

C23F 11/167 (2006.01)

C09D 143/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19980782	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1998.02.25	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1998.02.25	(30)	Prioritet	1997.02.26, GB, 9703951
(41)	Alm.tilgj	1998.08.27			
(45)	Meddelt	2006.12.27			
(73)	Innehaver	Albright & Wilson UK Ltd , P.O. Box 3, B680NN OLDBURY, WEST MIDLANDS, GB			
(72)	Oppfinner	Gary Woodward, , Kidderminster, Worcestershire, England, GB Keith Philip Davis, 3 Holly Close, DY76BP KINVER, STAFFORDSHIRE, GB Alan Craig Smith, , Bedworth, Warwickshire, England, GB David Robert Edward Walker, , Bromsgrove, Worcestershire, England, GB			
(74)	Fullmektig	Roger Mostue - Bryns Zacco AS, Postboks 765 Sentrum, 0106 Oslo, NO			
(54)	Benevnelse	Nye fosfinderivater			
(56)	Anførte publikasjoner	Maier, L. "Organic phosphorus compounds 47. Synthesis and properties of bis(phosphonylethyl)phosphinates and the corresponding acid". Phosphorus, 1971, Vol. 1, 105-109. GB 1 458 235 A EP 491 391 A1 EP 643 081 A1			
(57)	Sammendrag	Reaksjon av forbindelser med formel			



der Y og hver Z er hver H, PO₃X₂, SO₃X eller CO₂X (feks. vinylfosfonsyre eller vinylidenfosfonsyre) med hypofosforsyre i nærvær av fri radikaler skaffer tilveie nye forbindelser X₂O₃PCHYCY₂PO₂XH som reagerer med monomerer slik som vinylsulfonat, vinylfosfonat, vinylidendifosfonat og akrylsyre for å danne telomerer som er nyttig for avleiringshemming, særlig bariumavleiringer i oljebrønner. Polymerene viser bedre absorpsjon til fjell enn PVSA og bedre termisk stabilitet enn random kopolymerer som inneholder ekvivalent fosfor.

Foreliggende oppfinnelse angår nye derivater av hypofosforsyre som har verdi i seg selv, eller i fremstilling av polymere forbindelser med kraftig avleiring og korrosjonshemmende egenskaper og som har spesiell verdi i behandling av vann som blir anvendt innenfor oljefeltoperasjoner, eller i antikorrosive pigmenter.

5

Avleiring- og korrosjonshemmere ble anvendt i en lang rekke vandige systemer slik som dampkjelevann, industrielt prosessvann, kjølevann og vann i sentraloppvarming og luftkondisjoneringssystemer, for å hindre avsetning av kalsiumkarbonat, eller annet jordalkalimetall, avleiring fra harde vannsystemer, eller korrosjon av metalloverflater av myke vannsystemer. Typiske avleirings- og korrosjonshemmere er effektive ved lave konsentrasjoner i området 1ppm til 500ppm.

Eksempler på avleiring («scaling») og korrosjonshemmere innbefatter fosfonravsyre, fosfonerte polymaleater beskrevet i EP 0.491.391, 2-fosfon-1,2,4-trikarboksybutan og dens salter, 2-hydrokxy-2-fosfoneddiksyre og dens salter, acetodifosfonsyre og dens salter og aminotris (metylenfosfonsyre) og dens salter. GB 1.458.235 beskriver fremstilling av vannbehandlingsmidler fra reaksjon av akrylsyre med hypofosforsyre.

Et spesielt problem møter man ofte i oljefelter der saltvann blir injisert i oljebærende lag for å presse olje til overflaten når gasstrykket i formasjonen er utilstrekkelig, f.eks. under de siste trinnene av utvinning. Dersom formasjonsvannet inneholder oppløst barium kan interaksjon med sulfat i saltvannet gi opphav til alvorlige problemer når bariumsulfat utfelles som en avleiring. Problemet kan også være så alvorlig at det blokkerer brønnen og nødvendiggjør ny boring. De mer vanlige anvendte avleiringshemmere er ofte ikke tilstrekkelig til å forhindre sulfatavleiring i slike systemer særlig i bariumsulfatutfelling.

Et produkt som har blitt funnet å være relativt effektiv er polyvinylsulfonsyre (PVSA). PVSA og dens vannoppløselige salter har blitt injisert i steinformasjonene for å hemme avleiring, men blir relativt raskt skylt ut igjen. Dette nødvendiggjør sammenhengende fornyelse av avleiringshemmeren og anvendelse av relativt store mengder polymer.

EP 0643081 beskriver en forbedret avleiringshemmer som omfatter en kopolymer av vinylsulfon og vinylfosfonsyrer. Kopolymeren blir svakt absorbert på overflaten av mineralene i formasjonen og deretter frigjøres gradvis ved en hastighet som er tilstrekkelig til å opprettholde effektiv avleiringshemmende konsentrasjoner av kopolymeren.

På denne måten kan brønnen bli holdt avleirings-fri over en lengre periode etter en enkel injeksjon av kopolymeren. En ulempe ved kopolymeren er imidlertid dens tendens til å dekomponere ved høye temperaturer som man ofte møter i oljebrønner.

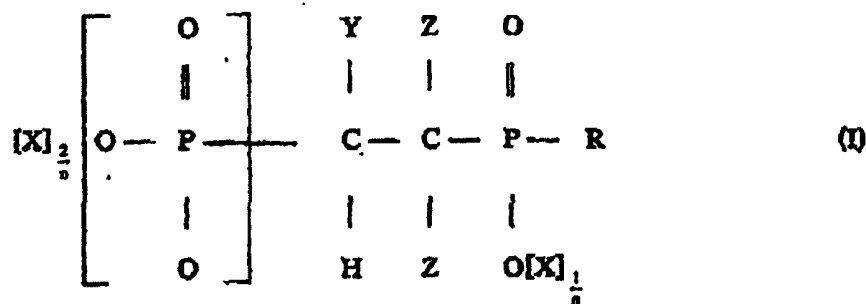
5

Det er nå oppdaget at telomerer som omfatter fosfonat og/eller fosfinatgrupper som en del av en endetildekket gruppe er mer termisk stabil enn kopolymerer inneholdende likeverdige mengder av fosfor som er tilstede fullstendig i komonomerene, og er særlig effektive avleiringshemmere med gode absorpsjonsegenskaper.

10

Det er særlig oppdaget at vinylfosfonsyrer produserer addukter med hypofosforsyre som kan bli anvendt som mellomprodukter i fremstilling av et område av telomerer som har verdi som avleirings- og korrosjonshemmere.

- 15 Oppfinnelsen tilveiebringer en forbindelse som hovedsakelig består av en oligomer eller polymer som er kjennetegnet ved at den har den generelle formel:



- 20 der X er H eller et alkalimetall, jordalkali- eller annet flerverdig metall, ammonium eller en organisk base, n er valensen til X og R er en polymerkjede som omfatter mellom 1 og 100.000 grupper avledet fra minst en umettet forbindelse hvori multiplbindingen blir aktivert kjemisk med en tilgrensende elektrontiltrekkende gruppe, og Y og hver Z, som kan være like eller forskjellige, er hver hydrogen, en PO_3X_2 -, SO_3X - eller CO_2X -gruppe
25 eller en alkyl- eller arylidel.

Særlig visse nye telomerer er av verdi i forhindring i bariumavsetning under oljeutvinning. I nærvær av kalsium viser f.eks. de nye vinylsulfonattelomerene forbedret adsorpsjon på mineraloverflater sammenlignet med PVSA og overlegent termisk

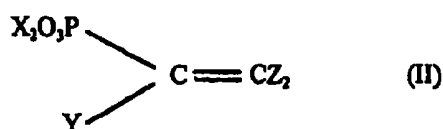
stabilitet sammenlignet med VPA/VSA kopolymer, så vel som ypperlig bariumavleiringshemming.

Forbindelser av oppfinnelsen kan eksistere enten som frie syrer eller som deres salter.

- 5 De blir normalt fremstilt og anvendt i form av vannoppløselige salter (f.eks. alkalimetallsalter, særlig natrium eller kaliumsalter, eller ammoniumsalter). Referanser til produktene eller deres forløpere som syrer må betraktes å være inkluderende referanser til de oppløselige saltene der dette tillates ut fra sammenhengen.
- 10 Vannuoppløselige salter i de nye polymerene med flerverdige metall slik som kalsium, barium, magnesium, aluminium eller jern er nyttige som pigmenter for anti-korrosive belegg.

- 15 De foretrukkede mellomproduktene er de med den forannevnte formel I der $Y=H$, $Z=H$ og $X=H$, alkalimetall eller ammoniakk og $Y=X_2O_3P$, $Z=H$ og $X=H$, alkalimetall eller ammonium. Andre mellomprodukter av verdi innbefatter: $Z=H$, $Y=\text{metyl}$; $Z=H$, $Y=\text{fenyl}$; $Z=H$, $Y=SO_3X$ og $Y=H$ og en $Z=H$ og den andre $Z=SO_3X$ eller PO_3X_2 ,

- 20 Mellomproduktene, $R=H$ kan bli fremstilt ved reagering av en vinylfosfonsyre eller salt derav



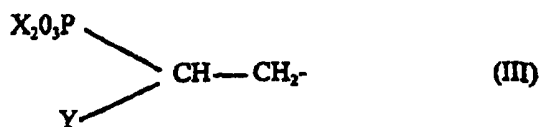
med hypfosforsyre eller et salt derav i vandig oppløsning i nærvær av en fri radikalkilde.

- 25 Den frie radikalkilden kan være et peroksysalt slik som et alkalimetall (f.eks. natrium) persulfat eller peracetat, hydrogenperoksid, en hydroperoksid, klordioksid, natriumklorat, natriumhypokloritt, organotinhydrider, azoforbindelser slik som 4,4'-azobiscyanovalerinsyre, elektrolyse, ultrafiolett eller annen ioniserende stråling eller ultralyd, eller en hvilken som helst kombinasjon av det foregående.
- 30 Mengden og hastigheten på dannelsen av fri radikal generert bestemmer grad til hvilken reaksjonen kan foregå og tid som er nødvendig.

Fortrinnsvis er mengden av fri radikalinitiator tilstrekkelig til at reaksjonen fullføres i løpet av en rimelig tid (f.eks. i løpet av 0,25 til 24 timer). Mindre mengder kan bli anvendt dersom ufullstendige reaksjoner er tolerert. Mengden av frie radikaler som er nødvendig er generelt vesentlig høyere enn i normale frie radikalkatalyserte reaksjoner.

- 5 Overskudd av fri radikalkilde blir imidlertid fortrinnsvis unngått av økonomiske årsaker for å minimalisere kontaminering av produktet. Dess mer vann som er tilstede, dess mer fri radikal er nødvendig for å fullføre reaksjon. Forhøyede temperaturer kan i tillegg også tillate at reaksjonen foregår med mindre tilsetning av frie radikaler. Det foretrekkes derfor å anvende en konsenstrert reaksjonsblanding, f.eks. minst 50% og mer å
- 10 foretrekke mer enn 60% totalt faste stoffer. Under disse betingelser er mengden av initiator som er nødvendig typisk fra 0,5 til 10 mol-%, f.eks. 2 til 8 og fortrinnsvis fra 2 til 6 mol-% basert på umettet reagens. Dersom reaksjonen imidlertid blir gjennomført i et mer fortynnet system, og/eller ved lavere temperaturer, kan høyere mengder av initiatorer slik som natrium, kalium eller ammoniumpersulfat være nødvendig, typisk
- 15 fra 10 til 30 vekt-% av umettet reagens, f.eks. 20 til 25%.

- Den vandige oppløsningen er fortrinnsvis fra 30 til 65%, f.eks. 40 til 60% totalt faste stoffer basert på totalvekt av oppløsning. Andelene av reagenser er fortrinnsvis hovedsakelig ekvimolare lave andeler av vinylreagens som er mulig, men resulterer i
- 20 noe ureagert hypofosforsyre. Høyere andeler er også mulig, men resulterer i noe forbindelse der R=



- 25 som ikke er nyttig som et mellomprodukt men har annen utnyttelse, f.eks. som en avleiringshemmer.

- Temperaturen som er nødvendig vil avhenge av katalysator og konsentrasjon av reagenser og vil være tilstrekkelig til å injisere og opprettholde reaksjon og opprettholde
- 30 reaksjonsblandingen som en homogen, mobil oppløsning. Reaksjonen krever normalt temperaturer på mellom 70 og 110°C. Dersom imidlertid en akselerator for katalysatoren blir anvendt er det mulig å anvende lavere temperaturer. Fremstilling kan bli gjennomført ved alkalisk, nøytral eller sur pH. pH er typisk mellom 3 og 11 vanligvis 4 til 10, særlig 7 til 9, f.eks. 8 til 9. Høyere eller lavere pH-verdier kan imidlertid benyttes.

Telomerene fra foreliggende oppfinnelse blir typisk fremstilt ved reagering av mellomproduktene fra oppfinnelsen slik som PPE og DPPE med et molart overskudd av en eller flere monomerer med en fri radikalkilde i vandig oppløsning. Monomerene er fortrinnsvis etylenisk umettede forbindelser hvori den etyleniske bindingen blir kjemisk aktivert ved minst en tilgrensende gruppe slik som et sulfonat, fosfonat eller karboksylatgruppe. Monomeren kan alternativt være en aktivert etylenisk forbindelse. Eksemplet innbefatter vinylsulfonsyre, vinylsulfonsyre, vinylidendifosfonsyre, akrylsyre, metakrylsyre, maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, akonitinsyre, mesakonsyre, sitrakonsyre, krotensyre, isokrotensyre, angelinsyre, tiglinysre, vinylalkohol, vinylklorid, vinylacetat, styren, styren-p-sulfonsyre, 2-akrylamido-2-metylpropan-sulfonsyre og deres vannoppløselige salter. Det foretrekkes særlig produkter hvori de polymere delene er homopolymere av vinylsulfonsyre eller akrylsyre og kopolymerene av vinylsulfonsyre med akryl og/eller maleinsyre og/eller vinylsulfon og/eller vinylidendifosfonsyre. Slike polymerer inneholder fortrinnsvis en hovedandel av vinylsulfonsyregrupper. De relative molare andelene av mellomprodukt og monomer kan være i området fra 1:1 til 1:1000 fortrinnsvis 1:5 til 1:500 særlig 1:10 til 1:100, f.eks. 1:15 til 1:50. Reaksjonsbetingelsene kan hovedsakelig være lik de som ble anvendt for fremstilling av mellomproduktet. Den foretrukkede konsentrasjon av reaksjonsblandingen er imidlertid generelt noe høyere, f.eks. 30 til 80 vekt-% totale faste stoffer basert på totalvekt av reaksjonsblandingen, særlig 50 til 70 vekt-%. Ved høyere konsentrasjoner kan høyere temperaturer, f.eks. 100 til 140° mer å foretrekke 120 til 140° være nødvendig til å opprettholde en hellbar oppløsning. Molekylvekten av produktet er typisk opptil 200.000. Antall monomergrupper pr. molekyl er vanligvis fra 1 til 500, f.eks. 10 til 100. For å fremstille telomerer foretrekkes det at pH er mellom 2 og 9 særlig 2 til 6, f.eks. 2,5 til 4.

Det utelukkes ikke tilstedeværelse av vannblandbare oppløsningsmidler. Oppløsningsmidlet bør inneholde tilstrekkelig vann til oppløse reagensene i en vesentlig grad. Det organiske oppløsningsmidlet kan f.eks. omfatte metanol, etanol, isopropanol, etylenglykol, propylenglykol, en vannoppløselig oligomer av etylen eller propylenglykol slik som dietylenglykol, en vannoppløselig mono- eller di-eter eller etylenglykolmonometyleter, etylenglykodimetyleter, dietylenglykolmonoetyleter eller dietylenglykolmonometyleter, glyserol, en vannoppløselig glyseryleter, aceton og/eller dioksan. Kravet for å oppløse reagensene i samme vandigbaserte oppløsningsmiddel er å opprettholde begrensning på valg av umettet reagens. I tilfelle det er vanskelig kan det være mulig å gjennomføre reaksjon i vannfri dioksan.

Reaksjonen kan eventuelt bli gjennomført i en strøm av en inertgass slik som nitrogen.

Reaksjonen kan bli gjennomført satsvis, halv-kontinuerlig eller kontinuerlig, f.eks. i en rørreaktor. Den frie radikalkilden kan bli tilsatt til å begynne med, eller fortrinnsvis i flere tilsetninger, eller kontinuerlig eller halv-kontinuerlig gjennom reaksjonen. For å maksimalisere utbytte av det fosfonerte produktet er det ofte nødvendig å tilsette umettet reagens, kontinuerlig eller avbrudt under reaksjonsperioden i en vandig oppløsning av fosfinat.

Produktene er effektive i nærvær av klor, klordioksid, brom, hypokloritt, hypobromitt og andre oksiderende biocider. De kan derfor bli anvendt til å behandle klorinerte vannsystemer eller systemer sterilisert av andre oksidasjonsmidler. De er nyttig i kjølevannbehandling, behandling av industriell prosess, dampkjelevannbehandling, avsaltingsanlegg og for behandling av vann som blir anvendt i produserte oljebrønner inkludert injeksjonsbann, produsert vann og vann anvendt for hydrostatisk testing av rørledninger.

De har også verdi som detergentbyggere eller hjelpebyggere, f.eks. i forbindelse med zeolitter eller som metallgelaterende midler, f.eks. metallekstraksjoner. De kan bli anvendt i vandig baserte funksjonelle fluider som hydrauliske fluider, smøremidler, kuttefluider og oljefeltboreslam.

Forbindelsene og blandingene i oppfinnelsen kan særlig bli anvendt i trykkbehandling av oljebrønner. De er særlig effektive i forhindring av bariumsulfatavleiring. I oljebrønnen blir hullet f.eks. typisk skylt ut med vandig overflateaktive midler for å skaffe tilveie en vannfuktbar overflate og deretter impregnere med en oppløsning av hemmere. Kalsiumsaltet kan bli dannet in situ enten ved kalsium i formasjonen, der sistnevnte omfatter kalkstein, eller forutgående eller etterfølgende behandling av hullet med et vandig kalsiumsalt, f.eks. der formasjonen omfatter sandstein.

Effektive konsentrasjoner kan typisk være i området fra 0,1 til 200 ppm, fortrinnsvis 0,5 til 100 ppm avhengig av egenskapen til det vandige systemet. For relativt mykt vann kan 1 til 50 ppm, f.eks. 1,5 til 20 ppm, mest å foretrekke 2 til 10 ppm gi nyttige korrosjonsbeskyttelse. For oljefeltavleiringshindring der bariumsulfat er et problem er imidlertid konsentrasjoner i området 5 til 50, særlig 8 til 25, f.eks. 10 til 20 ppm foretrukket.

- Produkter ifølge oppfinnelsen kan bli anvendt i kombinasjon med hverandre, og/eller i forbindelse med andre vannbehandlingsmidler som innbefatter: overflateaktive midler, slik som anioniske overflateaktive midler (f.eks. C₁₀₋₂₀ alkylbenzensulfonater, C₁₀₋₂₀ olefinsulfonater, C₁₀₋₂₀ alkylsulfonater, C₁₀₋₂₀ alkyl 1 til 25 mol etersulfater, C₁₀₋₂₀ parafinsulfonater, C₁₀₋₂₀ såper, C₁₀₋₂₀ alkylfenolsulfater, sulfosuksinater, sulfosuksinamater, ligninsulfonter, fettstersulfonater, C₁₀₋₂₀ alkylfenyletersulfater, C₁₀₋₂₀ alkyletanolamidsulfater, C₁₀₋₂₀ alfasulfofettesyresalter, C₁₀₋₂₀ acylsarkosinater, isetonater, C₁₀₋₂₀ acyltaurider, C₁₀₋₂₀ alkylhydrogenfosfater), ikke-ioniske overflateaktive midler (f.eks. etoksylerte og/eller propoksylerte C₁₀₋₂₀ alkoholer, etoksylerte og/eller propoksylerte C₁₀₋₂₀ karboksylsyre, alkanolamider, aminoksider og/eller C₁₀₋₂₀ acylsorbitan og/eller glyseryletoksylater) amfotere overflateaktive midler (f.eks. betainer, sulfobetainer og/eller kvaterniserte imidazoliner), og/eller kationisk overflateaktive midler (f.eks. benzalkoniumsalter, C₁₀₋₂₀ alkyltrimetylammoniumsalter, og/eller C₁₀₋₂₀ alkyltrimetyl eller tris(hydroksymetyl)fosfoniumsalter); sekvestranter, gelateringsmidler, korrosjonshemmere og/eller andre terskelmidler (f.eks. natriumtripolyfosfat, natriumetylendiamintetracetat, natriumnitritotriacetat, tetrakaliumpyrofosfat, acetodifosfonsyre og dens salter, ammoniumtrismetylenfosfonsyre og dens salter, etylendiamintetrakis (metylenfosfon) syre og dens salter, dietylentriaminpentakis (metylenfosfon) syre og dens salter); tolyltriazol og blandinger av nitrat, benzoat, HHP og/eller PTCB) biocider (f.eks. tetrakis(hydroksymetyl)fosfoniumsalter, formaldehyd, glutaraldehyd); oksiderende biocider og/eller blekemidler (f.eks. klor, klordioksid, hydrogenperoksid, natriumperborat); skumreguleringsmidler som silikonantiskum; oksygenopptakere som hydraziner og/eller hydroksylaminer; pH regulerende og/eller buffringsmidler som aminer, borater, nitrater og/eller acetater; krumsalter; sinksalter og/eller andre vannbehandlingsmidler som polymere dispergeringsmidler og koaguleringsmidler innbefattet polymalein, polyakryl og polyvinylsulfonsyre og deres salter, stivelser og karboksymetylcellulose og/eller molybdat. Oppfinnelsen skaffer tilveie formuleringer som omfatter en effektiv mengde av produkt av oppfinnelsen som nevnt foran og en hvilken som helst av de forannevnte kjente vannbehandlingsmidlene. Slike formuleringer kan f.eks. inneholde 5 til 95 vekt-% av produkt fra oppfinnelsen og fra 5 til 90 vekt-% av et eller flere av en hvilken som helst av de forannevnte vannbehandlingsmidlene.
- I henhold til en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen skaffes det tilveie et korrosjonshemmende pigment som er en faststoffsammensetning som kan bli fremstilt ved å reagere en konsentrert vandig oppløsning av en hvilken som helst vannoppløselig

fosfinforbindelse ifølge oppfinnelsen med en base eller et salt av kalsium, sink, barium, aluminium, eller et annet flerverdig metall og utfelling av et fast salt.

- Ifølge en annen utførelsesform av oppfinnelsen tilveiebringes en korrosjonshemmende
5 beleggsammensetning som inneholder et pigment ifølge oppfinnelsen.

Det korrosjonshemmende pigmentet kan bli oppløst eller dispergert i en anti-korrosiv maling, fernish, emalje, lakk eller annen beleggformulering. Formuleringen kan omfatte en flyktig flytende bærer, slik som vann eller en flyktig organisk oppløsningsmiddel
10 som innbefatter petroleumspirit, turpentin, ketoner, estere og/eller aromatiske hydrokarbonoppløsningsmidler, og/eller en tørkende olje, slik som linsefrøolje, soyaolje, tungolje eller dehydratisert kastorolje, som eventuelt kan være oppløst i nevnte flyktige organisk oppløsningsmiddel eller emulgert i vannet.

- 15 Formuleringen kan også typisk omfatte en harpiks, f.eks. en polyester, ureaformaldehyd, melamin, akryl, alkyd, polyuretan, vinylklorid, vinylacetat, fenol eller epoksyharpiks oppløst eller dispergert deri og/eller et dispergert pigment. Det foretrekkes at pigmentet bør være eller omfatte andre korrosjonshemmende pigmenter som rødt bly, kaliumsinkkromat, metallsink eller aluminiumpulver eller sinkoksid og/eller at
20 formuleringen bør inneholde en eller flere av de andre korrosjonshemmerne som er referert til over i tillegg til det korrosjonshemmende pigmentet av oppfinnelsen.

Beleggsammensetningen kan i tillegg inneholde en hvilken som helst av andre konvensjonelle malingsingredienser, inkludert pigmenter som titanoksid, jernoksid,
25 karbonblack, ftalocyaninpigmenter eller aluminiumstearat, klorinert gummi, polystyren, silikon, asfalt, fuktningsmidler, dispergeringsmidler, emulgeringsmidler, biocider, flokkuleringsmidler, marineantigromidler, antiskum, viskositiseringsmidler, brannhemmere, fluorescerere, aerosoldrivmidler, talk, leire og/eller mykningsmidler.

- 30 Alternativt kan de oppløselige korrosjonshemmerne i oppfinnelsen bli anvendt for å skaffe tilveie en korrosjonshemmende behandling for metalloverflater slik som stål, aluminium og aluminiumlegeringer etter en hvilken som helst maskinering og forut for lagring, belegging, elektroplettering, polering eller etsing. Arbeidet blir typisk belagt med en vandig oppløsning inneholdende minst en operativ mengde av denne
35 korrosjonshemmeren, f.eks. 10 til 500 ppm fortrinnsvis 25 til 300, f.eks. 20 til 200, særlig 25 til 100, mer spesifikt 30 til 80.

Etter at den korrosjonshemmende oppløsningen har vært i kontakt med arbeidet kan den bli skylt og/eller utsatt for en eller flere belegg eller finishoperasjoner slik som harpiksbelegging, lakkering, emulgering, maling, elektroforetisk dekking, sprøyting, dampavsetning, elektroavsetning, etsing, kjemisk eller elektrisk polering eller den kan bli satt til side for lagring.

Arbeidet kan bli fettinnsmurt for lagring, men en fordel ved behandlingen er at fettbehandling og således etterfølgende avfetting kan unngås.

Produktet kan bli inkorporert i de faste eller flytende detergentsammensetningene. Det fungerer som en fargefjerner og kan også hjelpe til å stabilisere en hvilken som helst bleking som er tilstede og utviser verdifulle detergentbyggende virkning ved sekvestrering av kalsium. Det blir typisk tilsatt detergentsammensetninger i mengder fra 0,5 til 20 vekt-% av sammensetningen.

Den flytende detergenten i oppfinnelsen inneholder fortrinnsvis 5 til 50%, f.eks. 10 til 40 vekt-% overflateaktive midler, 5 til 60%, f.eks. 10 til 40% bygger, 20 til 75%, f.eks. 40 til 70 vekt-% vann og 0,1 til 2,5% av denne polymeren. Den flytende detergenten kan fortrinnsvis også inneholde konvensjonelle mengder av mindre tilsetninger innbefattet enzymer, jordsuspenderende slik som natriumkarboksymetylcellulose, optiske lysgjørere, farge, parfyme, preservativer og skummodifiserere.

Byggeren omfatter fortrinnsvis ikke-fosfatbyggere som zeolitt, karbonat, sitrat, nitrilotriacetat og etylendiamintetracetat.

Detergentformuleringene fra oppfinnelsen kan inneholde fra 1% til 90 vekt-% overflateaktivt middel, vanligvis 2 til 70%, f.eks. 3 til 60%, særlig 4% til 50%, fortrinnsvis 5% til 40%, mer å foretrekke 6 til 30%, mest å foretrekke 7% til 20%.

Det overflateaktive midlet kan f.eks. være eller kan omfatte en eller flere anioniske overflateaktive midler som et alkylbenzen, alkylsulfat, alkyletersulfat, paraffinsulfonat, olefinsulfonat, alkyletersulfonat, alkylfenylsulfat, alkylfenyletersulfat, alkylsulfosuksinat, alkylsulfosuksinamat, alkylisetionat, alkylsarkosinat, såpe, alkyleterkarboksylat, alkyleterpolykarboksylat, alkyltaurid, alkylfosfat, alkyleterfosfat eller alkyl eller tioldekkede polyelektrolytter slik som en alkyltioldekket polymaleinsyre.

Alle referanser til «alkyl» grupper i denne sammenheng referert til C₈til 22 rette eller forgrenetkjedede alkyl eller alkenylgrupper. «Eter» referer til glyseryl, mono- eller polyetylenoksy, mono eller polypropylenoksy, eller blandet etylenoksy/propylenoksy, glyseryl/etylenoksy, glyser/propylenoksy eller glyseryl/etylenoksy/propylenoksy.

- 5 Kationet av forannevnte anioniske overflateaktive midler er vanligvis natrium, men kan også være kalium eller mono- eller di- eller tri-alkylolamin. Mindre vanlige kation kan være litium, ammonium, kalsium, magensium, sink eller et mono-di- eller tri-alkylamin slik som isopropylamin eller trimetylamin.

- 10 Det overflateaktive midlet kan også være, eller omfatte en eller flere ikke-ioniske overflateaktive midler slik som polyalkoksylerter derivater av alkoholenes karboksylsyre, alkylfenoler, alkylaminer, alkanolamider eller glyseryl eller sorbitanester, der hver forbindelse har en «alkylgruppe» som definert foran, og polyalkylenoksygruppene omfatter fra 1 til 5 etylenoksy og/eller propylenoksygrupper.

- 15 Alternativt kan det ikke-ioniske overflateaktive midlet være en alkanolamid, f.eks. en mono- eller di-alkanolamid, en laktobionamid, en alkylpolyglykosid eller en aminoksid, eller en alkyl eller tioldekket polyvinylalkohol eller polyvinylpyrrolidon eller en sukkerester.

- 20 Byggeren kan bestå av et fosfinprodukt ifølge oppfinnelsen. Alternativt kan byggeren omfatte et slikt produkt sammen med en eller flere andre byggere slik som zeolitt, natriumtripolyfosfat, kaliumpyrofosfatnatrium eller kaliumkarbonat, natriumsitrat, natriumnitilotriacetat, natriumsilikat og/eller natriumetylendiamintetracetat. Produktet i
25 oppfinnelsen kan således utgjøre fra 1% til 100% av total bygger, f.eks. 5 til 90% særlig 10 til 80%. Balansen kan omfatte et inert faststoff slik som natriumsulfat, eller et flytende medium som vann eller en lavmolekylvektspolyetylenglykol. Detergenten kan i tillegg omfatte: opptil 5 vekt-%, f.eks. 0,01 til 2 vekt-% av optisk lysgjører; opptil 5 vekt-%, f.eks. 0,01 til 2 vekt-% av jordsuspenderingsmiddel slik som
30 natriumkarboksymetylcellulose; opptil 6%, vanligvis opptil 2 vekt-% hver av parfyme, farge, enzym, blekemiddel, buffere og andre konvensjonelle bestanddeler av fast eller flytende detergentsammensetning.

- Oppfinnelsen vil bli illustrert ved hjelp av følgende eksempler. Alle fremstillingene ble
35 gjennomført ved en atmosfære av nitrogen.

EKSEMPEL 1**Fremstilling av PPE**

- 5 Natriumhydroksid (740,8 g av et 50% oppløsning, 9,26M) ble dråpevis tilsatt en oppløsning av vinylfosfonsyre (500g, 4,63M) i vann (700 ml). Til dette ble det tilsatt natriumhypofosfittmonohydrat (490g, 4,63M). Tilnærmet 1/3 av denne oppløsning ble oppvarmet ved tilbakestrømming og natriumpersulfat (5g i vann, 5ml) ble tilsatt i løpet av 10 min. En eksoterm ble observert. En annen 1/3 av den begynnende blandingen ble
10 tilsatt reaksjonsproduktet av den begynnende tredje og persulfattilsetning ble gjentatt. Den siste 1/3 ble deretter også kombinert med ytterligere 5 g av persulfat tilsatt ved tilbakestrøm. ³¹P nmr viste at 76,2% av hypofosfitt hadde reagert. Reaksjonsblandingen ble anvendt direkte for videre reaksjon med natriumvinylsulfonat.

15 EKSEMPEL 2**Fremstilling av DPPE**

- 480g tetra-natriumvinylidendifosfonat (37,4% vandig oppløsning, 0,47 mol) og 358g
20 hypofosforsyre (16% vandig oppløsning, 0,47 mol) ble tilsatt en reaksjonsbeholder oppvarmet til 100°C.

- 22,3g natriumpersulfat (10% vandig oppløsning 0,0094 mol) ble dråpevis tilsatt via en peristaltisk pumpetilsetningstrakt i løpet av 1 time. Reaksjonsblandingen ble holdt ved
25 tilbakestrømming i ytterligere 2 timer og fikk anledning til å avkjøles. Produktet inneholdt ikke noe ureagert vinyldifosfat ved ³¹P nmr.

EKSEMPEL 3**30 Fremstilling av PPE tildekket PVSA telomer (n=10)**

- Natriumvinylsulfat (200g av en 25% vandig oppløsning) ble tilsatt vinylfosfonsyreadduktet fra eksempel 1 (20g av en 46,5% vandig oppløsning) og blandingen ble oppvarmet til tilbakestrømming. Vann (70g) ble destillert av og
35 natriumpersulfat (1 g i 2 ml vann) tilsatt reaksjonen dråpevis i løpet av en periode på 15 minutter. Ved dette punktet ble en eksoterm observert. Reaksjonsblandingen ble deretter

avkjølt til romtemperatur og prøven fjernet for ^{31}P nmr som viste 95% av vinylfosfonsyreadduktet hadde reagert for å danne en telomerisk forbindelse.

EKSEMPEL 4

5

Fremstilling av DPPE tildekket PVSA telomer (n=10)

5,0g tetranatriumvinyliden difosfonat/hypofosforsyreaddukt fra eksempel 2 (55% oppløsning i vann) og 39,3g natriumvinylsulfat (10 mol ekvivalenter, 25% vandig
10 oppløsning) ble fylt til en reaksjonsbeholder og 25 ml vann fjernet ved destillasjon for å gi en pasta med 65% faste stoffer. Blandingen ble oppvarmet til 120°C for å gi mobil oppløsning og 0,02 g natriumpersulfat i 0,2 ml vann ble tilsatt i 3 timer. ^{31}P viste 80% omdanning av fosfor til produkt.

EKSEMPEL 5

Fremstilling av DPPE tildekket polyakrylattelomer (n=11)

En oppløsning av DPPE (85,5 g av en 38% vandig oppløsning) ble oppvarmet til 90°C.
20 Akrylsyre (65g) og natriumpersulfat (3,9g i 16,5 g vann) ble separert men samtidig tilsatt dråpevis i 2 timer til DPPE. Etter tilsetning ble reaksjonen stående i ytterligere 4 timer ved 90°C før den ble avkjølt til romtemperatur, da en prøve ble fjernet for ^{31}P nmr som viste at 96% av adduktet hadde reagert for å danne polymere forbindelser. Polymeren ble også karakterisert ved å anvende vandig GPC, som ga en Mw verdi på
25 2800g mol^{-1} .

EKSEMPEL 6

Fremstilling av DPPE tildekket akrylsyre-natriumvinylsulfonatotelomer (n=50:50)

30

Natriumvinylsulfonat (260 g av en 25% vandig oppløsning) ble konsentrert ved avdestillering av 97 g vann. Til denne oppløsningen ble det tilsatt DDPE (10,5 g av en 38% vandig oppløsning). Blandingen ble oppvarmet til 100°C og natriumpersulfat (2,4 g
35 i 20 g vann) og akrylsyre (36g) ble separat men samtidig tilsatt dråpevis i 2 timer. Til å begynne med ble det observert en eksoterm reaksjon. Reaksjonen vil stå i ytterligere 3 timer ved 100°C før den ble avkjølt til romtemperatur. ^{31}P nmr viste at 100% av

adduktet hadde reagert for å danne polymere forbindelser. Vandig GPC ga en bimodal fordeling med en Mw-verdi på 8000g mol^{-1} .

EKSEMPEL 7

5

Fremstilling av DPPE tildekket akrylsyre-natriumvinylsulfonatketelomer (n=6:6)

Natriumvinylsulfonat (416g av en 25% vandig oppløsning) ble tilsatt DPPE (223,5g av en 23% vandig oppløsning) og den kombinerte oppløsningen konsentrert ved
 10 avdestillering av 270g vann. Blandingen ble oppvarmet til 100°C og natriumpersulfat (40g av en 10% vandig oppløsning) og akrylsyre (60,5g) ble separat men samtidig dråpevis tilsatt i løpet av 2 timer. Til og begynne med ble det observert en eksoterm reaksjon. Reaksjonen ble holdt i ytterligere 3 timer ved 100°C , før den ble avkjølt til romtemperatur. ^{31}P nmr viste at 98% av adduktet hadde reagert for å danne polymere
 15 forbindelser. Vandig GPC ga en Mw-verdi på 2200g mol^{-1} .

EKSEMPEL 8

Avleiringshemming under simulerte oljefeltbetingelser med bariumsulfat

Testmetode

Syntetisk saltvann ble fremstilt fra:

	Na_2SO_4	3,59 g/L
25	NaCl	50 g/L
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	1 g/L

Syntetisk formasjonsvann ble fremstilt fra:

30	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,245 g/L
	NaCl	50 g/L
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	1 g/L

Oppløsningen ble blandet og ført gjennom et kapillærrør.

35

Hemmeren ble dosert i sulfatoppløsningen ved en konsentrasjon dobbelt ønsket nivå slik at når barium og sulfatvann ble blandet (50:50 forhold) rett før innføring i kapillærrøret ble det ønskede hemmenivå oppnådd i blandingen.

- 5 Strømmen ble opprettholdt inntil en trykkøkning viste rørblokkering. Gradvis høye konsentrasjoner av hemmere ble tilsatt inntil testen ble kjørt uten blokkering i 1 time, ved dette punktet ble testen avsluttet og hemmeren vurdert som godkjent ved den konsentrasjonen.
- 10 Produktet fra eksempel 3 mislykket ved 15 ppm ved vekt men ble godkjent ved 20 ppm ved vekt. Produktet fra eksempel 4 mislykkes ved 10 ppm men var godkjent ved 15 ppm.

- Til sammenligning ble et antall kommersielle avleiringsfjernere testet og funnet ikke-
- 15 godkjent ved konsentrasjoner opptil 100 ppm. De fleste mislykkes ved konsentrasjoner opptil grensen av kompatibiliteten med systemet.

EKSEMPEL 9

- 20 **Kompatibilitet med glykolfrysehemmer**

Sammensetningen fra eksempel 3, fortynnet ble blandet med en lik mengde etylenglykol (50:50 forholdsblending) for å se om de var kompatible. De var det og etterfølgende - 20°C stabilitetstesting bekreftet at oppløsningen ikke frøs fast.

25

EKSEMPEL 10

Avleiringshemming under sulfat-frie betingelser

- 30 Saltoppløsningen ble fremstilt og dobbeltanalysert sammensetning fra Nordsjø-saltvann med sulfatkomponent fjernet og to formasjonsvann fra Nordsjø-oljefelter som følger:

Sammensetning av sulfatfri Nordsjø-saltvann:

	<u>Sammensetning g/L</u>
5 NaCl	24,074
CaCl ₂ ·6H ₂ O	2,34
MgCl ₂ ·6H ₂ O	11,436
KCl	0,877

10 Sammensetning av Forties formasjonssaltvann:

	<u>Sammensetning g/L</u>
NaCl	74,166
15 CaCl ₂ ·6H ₂ O	14,354
MgCl ₂ ·6H ₂ O	4,213
KCl	0,709
BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,448
SrCl ₂ ·6H ₂ O	1,747

20

Sammensetning av ETAP (Heron) formasjonssaltvann:

	<u>Sammensetning g/L</u>
25 NaCl	190,65
CaCl ₂ ·6H ₂ O	229,57
MgCl ₂ ·6H ₂ O	16,14
KCl	21,73
30 BaCl ₂ ·2H ₂ O	2,42
SrCl ₂ ·6H ₂ O	3,47

For å bestemme grensen for kompatibilitet av hemmeren med saltoppløsning, ble
 35 sistnevnte filtrert gjennom et 0,45 µm filter og blandet med prøver av
 hemmeroppløsning i proporsjoner for å skaffe tilveie konsentrasjoner av
 hemmeroppløsning i andeler for å skaffe tilveie konsentrasjoner av hemmer i området

fra 0,01 til 10 i forskjellige blandinger av saltvann og formasjonsvann i området fra 100% saltvann til 100% formasjonsvann. Blandingene ble oppvarmet til 40°C og temperaturen hevet med 10°C økninger til 120°C. Flaskene ble undersøkt for bevis for utfelling etter hver økning. Produktet fra eksempel 3 viste ingen tegn på utfelling med
5 noen av saltoppløsningen under de dekkede betingelsene.

EKSEMPEL 11

Kalsiumkarbonat avleiringshemming

10

En kalsiumoppløsning og en bikarbonatoppløsning (inneholdende hemmer) ble pumpet (12,5 ml/minutt) for både kalsium og bikarbonatoppløsninger og gir en kombinert strøm på 25 ml/minutt) gjennom et kapillærrør som ble senket i et vannbad (60°C).

15 Når et nivå av hemmer var tilstrekkelig for å hindre avleiring, ble det dannet avleiringer i kapillærrøret, og det resulterende tilbaketrykket ble registrert. Dersom det imidlertid ikke var noe økning i tilbaketrykk, ble det ikke dannet noe avleiring i røret og derfor var nivået av hemmer tilstrekkelig til å hindre avleiring.

20 **Kalsiumoppløsning**

8,81 gram kalsiumkloriddihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) og 1,14 gram 3-[(1,1-dimetyl-2-hydroksyetyl)amino]-2-hydroksy-1-propansulfonsyre (AMPSA) ble laget opptil 5 liter med deionisert vann. pH ble justert til 9 ved romtemperatur ved å anvende

25 natriumhydroksid og saltsyre.

Bikarbonatoppløsning:

7,55 gram natriumhydrogenkarbonat (NaHCO_3) og 1,14 gram AMPSA ble laget opptil
30 5 liter med deionisert vann. pH ble justert til 9 ved romtemperatur ved å anvende natriumhydroksid og saltsyre. Til en liter av denne bikarbonatoppløsningen ble et lite volum av hemmer tilsatt for å oppnå ønsket konsentrasjon etter at den ble blandet med kalsiumoppløsning. pH ble deretter korrigert tilbake til 9 pH forut for testing.

35 DPPE tildekket polyakrylat (eksempel 5) krevet mellom 0,2 og 0,3 ppm av totalt faste stoffer for å hindre avleiringsdannelse (100% hemming).

Denne ytelsen sammenlignes gunstig med for tiden anvendte kommersielle kalsiumavleiringshemmere.

EKSEMPEL 12

5

Adsorpsjon på fjell

Forskjellige endetildekkede hemmere ifølge foregående eksempler fra oppfinnelsen ble sammenlignet med polyvinylsulfonsyre for deres kapasitet til å adsorbere på fjell. Prøver
10 av hver hemmer ble fortynnet med syntetisk saltvann for å skape oppløsninger med en konsentrasjon på 2500 mg/L hemmerfaststoff. For hver hemmer ble tre oppløsninger fremstilt og justet til 2,4 og 6 pH ved å anvende natriumhydroksid og saltsyre.

10 ml av hver oppløsning ble deretter blandet med 5 g av knust Saltire-stein. Stein og
15 oppløsning ble oppvarmet i en ovn ved 95°C i 20 timer, og etter dette ble oppløsningen filtrert gjennom en 0,22 µm membranfilter. Supernatantvæsken ble deretter analysert for konsentrasjon av hemmer og sammenlignet med konsentrasjon av hemmer i prøvene forut for adsorpsjon. Resultatene er vist i følgende tabell 1.

20

TABELL 1

EKSEMPEL	pH	% ADSORPSJON
7	2	0
7	4	0
7	6	22
3	2	2
3	4	3,8
3	6	17,3
4	2	12,2
4	4	12,2
4	6	14,3
6	2	15,7
6	4	9,8
6	6	17,6
PVSA	2	0
PVSA	4	0
PVSA	6	0
BLANK	ujustert	0

EKSEMPEL 13**Termisk stabilitet**

- 5 Oppløsninger av forskjellige avleiringshemmere ble laget til ønsket konsentrasjon (500 ppm hemmer faststoff) i syntetisk saltvann. 30 ml av hver oppløsning ble tømt i teflonforingen (indre volum 50 ml) av en rustfri stålbombe. Væsken ble deretter avgasset under vakuum i tilnærmet 1 time etterfulgt av en nitrogenskylling i 1 time. Teflonforingene ble deretter forseget og plassert i rustfrie stålbomber som ble plassert i
 10 en ovn ved enten 150 eller 200°C i 2 uker. Etter dette fikk bobmene anledning til å avkjøles.

Prosent nedbryting ble bestemt ved analyse av økning i ortofosfatinnhold som en andel av total fosfor. Resultatene er vist i følgende tabell 2. Tre eksempler av oppfinnelsen ble
 15 sammenlignet med fem tilfeldige kopolymerer og to kommersielle avleiringshemmere.

TABELL 2

20	HEMMER	% Nedbryting ved 150°C	% Nedbryting ved 200°C
	Eksempel 3	6,8	17,3
	Eksempel 4	1,7	12
25	Eksempel 7	10,2	12
	VPA : VSA (1,9) random kopolymer	50,2	41,8
	VDPA : VSA (1,9) random kopolymer	38,5	68,6
	VPA : VSA (1:20) random kopolymer	27,2	67
	VDPA : VSA : AA (1:4,5:4,5) random	19,7	75
30	kopolymer		
	VPA : VSA : AA (1:4,5:4,5) random	55,8	94
	kopolymer		
	Natriumdietylentrifluoropentakis (metylenfosfonat)	75,3	91,4
35	«BELLASOL 540» (RTM) fosfinpolya- akrylattelomer	31,6	44,6

EKSEMPEL 14**Bis(difosfonoetyl)fosfinat**

5

Natriumpersulfat (1,6 g, 6,8 mm) ble tilsatt i porsjoner til en blanding av vinylidendifosfonsyretetranatriumsalhydrat (74 g, 0,135M basert på 15 mol hydratiseringsvann), og natriumhypofosfitthidrat (7,2 g, 0,067M) holdt ved ca. 100°C. Reaksjonsblandingen ble avkjølt til omgivelsestemperatur og deretter ble ytterligere 16

10

g av hydratisert VDPA tetranatriumsalt fulgt av gjenoppvarming til 100°C. En ytterligere tilførsel av natriumpersulfat ble deretter tilsatt porsjonsvis.

Reaksjonsblandingen ble analysert ved ^{31}P nmr som viste at 90 mol-% av fosforen var tilstede som bis(difosfonoetyl)fosfinat, $[(\text{Na}_2\text{O}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]_2\text{PO}_2\text{Na}$.

EKSEMPEL 15**Bariumavleiringshemming fra eksempel 14**

- 5 En bariumoppløsning og en sulfatoppløsning (inneholdende hemmeren) ble pumpet (12,5 ml/minutt) for både barium og sulfatoppløsninger som gir en kombinert strøm på 25 ml/minutt) gjennom et kapillærrør som ble senket i et vannbad (90°C).

Bariumoppløsning

- 10 2,245 g bariumkloriddihydrat, 250 g natriumklorid og 5 g ammoniumacetat ble laget opp til 5 liter med deionisert vann. pH ble justert til 6 ved romtemperatur ved å anvende natriumhydroksid og saltsyre.

15 **Sulfatoppløsning**

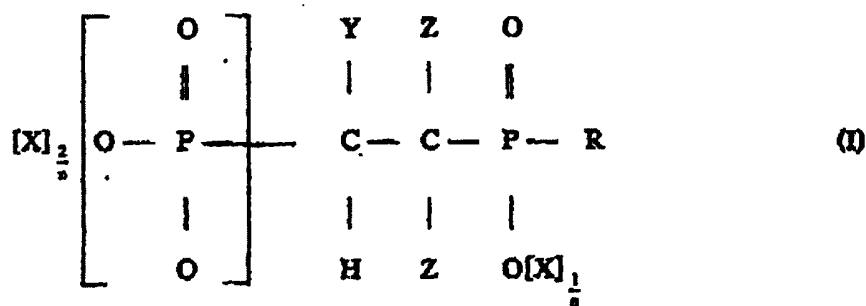
- 17,95 g natriumsulfat, 250 g natriumklorid og 5 g ammoniumacetat ble laget opp til 5 liter med deionisert vann. pH ble justert til 6 ved romtemperatur ved å anvende natriumhydroksid og saltsyre. Til en liter av denne sulfatoppløsningen ble et lite volum
- 20 hemmer tilsatt for å oppnå ønskede konsentrasjon etter at den ble blandet med bariumsulfatoppløsning. pH ble deretter korrigert tilbake til pH 6 forut for testing.

- Bis(difosfonetyl)fosfinat fra eksempel 14 krevet mellom 10 og 20 ppm av totale faste stoffer for å hindre avleiringsdannelse (100% hemming). Kommersiell produkt
- 25 krever generelt høyere konsentrasjoner for å skaffe tilveie 100% hemming.

P a t e n t k r a v

1.

Forbindelse som hovedsakelig består av en oligomer eller polymer, k a r a k -
 5 t e r i s e r t v e d at den har fosforholdige ender og at den har den
 generelle formel:



10 der X er H eller et alkalimetall, jordalkali- eller annet flerverdig metall, ammonium eller
 en organisk base, n er valensen til X og R er en polymerkjede som omfatter mellom 1 og
 100.000 grupper avledet fra minst en umettet forbindelse hvori multippelbindingen blir
 aktivert kjemisk med en tilgrensende elektrontiltrekkende gruppe, og Y og hver Z, som
 kan være like eller forskjellige, er hver hydrogen, en PO_3X_2 -, SO_3X - eller CO_2X -gruppe
 15 eller en alkyl- eller arylidel.

2.

Telomer ifølge krav 1, der R er en polymer eller kopolymergruppe dannet av minst en
 monomer valgt fra umettede sulfonsyrer, fosfonsyre, karboksylsyre og deres
 20 vannoppløselige salter.

3.

Telomer ifølge krav 2, der monomeren omfatter vinylsulfonsyre og/eller dens
 vannoppløselige salter.

25

4.

Telomer ifølge krav 2, der monomeren omfatter vinylfosfonsyre og/eller dens
 vannoppløselige salter.

5.

Telomer ifølge krav 2, der monomeren omfatter vinylidendifosfonsyre og/eller dens vannoppløselige salter.

5 6.

Telomer ifølge krav 2, der monomeren omfatter akrylsyre.

7.

10 Telomer ifølge krav 2, der monomeren omfatter minst et medlem valgt fra metakrylsyre, maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, mesakonsyre, sitrakonsyre, krotonsyre, isokrotonsyre, angelinsyre, tiglinsyre, vinylalkohol, vinylklorid, vinylacetat, styrensulfonsyre, 2-akrylamid-2-metylpropansulfonsyre og deres vannoppløselige salter.

8.

15 Forbindelse ifølge krav 1, som er et vannoppløselig flerverdig metallsalt av en syre med den generelle formel (I).

9.

20 Salt ifølge krav 8, der det flerverdige metallet er kalsium, barium, strontium, sink, magnesium, aluminium, nikkel, kobber, kobolt eller jern.

10.

25 Fremgangsmåte for fremstilling av en forbindelse ifølge krav 1, k a r a k - t e r i s e r t v e d at den omfatter reagering av vinylfosfonsyre, vinylidendifosfonsyre eller et salt derav med hypofosforsyre eller et salt derav i vandig oppløsning i nærvær av en friradikalkilde.

11.

30 Fremgangsmåte for fremstilling av en telomer ifølge et hvilket som helst av kravene 2 til 7, der den omfatter reagering av vannoppløselige forbindelser ifølge krav 1 med mer enn 1 molar andel av en umettet monomer som har en etylenisk eller acetylenisk binding aktivert med en tilgrensende sulfonat-, fosfonat- eller karboksylatgruppe, i vandig oppløsning i nærvær av en friradikalkilde.

35 12.

Fremgangsmåte for hemming av avleiringsdannelse i et vandig system, som er utsatt for avleiringsdannelse, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter

tilsetning til systemet av en avleiringshemmende mengde av en forbindelse eller telomer ifølge et hvilket som helst av kravene 2 til 8.

13.

5 Fremgangsmåte for hemming av avleiringsdannelse ifølge krav 12, der systemet omfatter en oljebrønn og anordninger for injisering av vann i de oljebærende strata.

14.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 12 eller 13, der avleiringen omfatter bariumsulfat og/eller -karbonat.

15.

15 Fremgangsmåte for hemming av korrosjon av metalloverflater med vandige systemer som har en tendens til å forårsake slik korrosjon, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter tilsetning av en korrosjonshemmende mengde av en forbindelse eller telomer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7 til dette vandige systemet.

16.

20 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 12 til 15, der forbindelsen eller telomeren blir anvendt i en konsentrasjon fra 0,1 til 200 ppm.

17.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 16, der konsentrasjonen er fra 1,5 til 20 ppm.

18.

30 Korrosjonshemmende beleggsammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den som et pigment omfatter et salt ifølge et hvilket som helst av kravene 8 eller 9.

19.

Beleggsammensetning ifølge krav 18, der den omfatter en flyktig væskebærer og/eller en tørkende olje.

20.

35 Fremgangsmåte for å danne et korrosjonshemmende belegg på metalloverflater, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter at man bringer disse

overflatene i kontakt med en vandig oppløsning av et vannoppløselig salt ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7.

21.

- 5 Fremgangsmåte ifølge krav 20, der det vannoppløselige saltet blir anvendt i en konsentrasjon fra 10 til 500 ppm.

22.

- 10 Detergentsammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et overflateaktivt middel, en bygger og en fargefjernende mengde av et vannoppløselig salt ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7.

23.

- 15 Sammensetning ifølge krav 22, der det vannoppløselige saltet er tilstede i en mengde fra 0,5 til 20 vekt-% av sammensetningen.

24.

- 20 Flytende sammensetning ifølge et hvilket som helst av kravene 22 og 23, der den inneholder 5 til 50 vekt-% av det overflateaktive midlet, 5 til 60% bygger og 20 til 75% vann.

25.

- 25 Vannbehandlingssammensetning, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter fra 5 til 95 vekt-% av en forbindelse eller telomer ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, og fra 5 til 90 vekt-% av sammensetningen av minst et annet vannbehandlingsmiddel.

26.

- 30 Sammensetning ifølge krav 25, der det andre vannbehandlingsmidlet blir valgt fra overflateaktive midler, sekvestranter, chelatdannere, korrosjonshemmere, avleiringshemmere, biosider, blekemidler, skumreguleringsmidler, oksygenoppfangere, pH-reguleringsmidler, buffere, dispergeringsmidler og koaguleringsmidler.