

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年4月30日 (30.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/082476 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23F 11/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/116451
- (22) 国际申请日: 2018年11月20日 (20.11.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811240768.0 2018年10月23日 (23.10.2018) CN
- (71) 申请人: 西南石油大学 (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国四川省成都市新都区新都大道8号, Sichuan 610500 (CN)。
- (72) 发明人: 李勇明 (LI, Yongming); 中国四川省成都市新都区新都大道8号, Sichuan 610500 (CN)。王鼎立 (WANG, Dingli); 中国四川省成都市新都区新都大道8号, Sichuan 610500 (CN)。江有适 (JIANG, Youshi); 中国四川省成都市新都区新都大道8号, Sichuan 610500 (CN)。陈曦宇 (CHEN, Xiyu); 中国四川省成都市新都区新都大道8号, Sichuan 610500 (CN)。朱炬辉 (ZHU, Juhui); 中国四川省成都市新都区新都大道8号, Sichuan 610500 (CN)。
- (74) 代理人: 成都金英专利代理事务所 (CHENGDU JINYING PATENT FIRM); 中国四川省成都市青羊区光华东三路489号西环广场1栋12层, Sichuan 610091 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR AND USE OF DIBENZYLAMINE QUATERNARY AMMONIUM SALT HIGH-TEMPERATURE RESISTANT ACIDIZING CORROSION INHIBITOR

(54) 发明名称: 一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法及应用

(57) Abstract: A preparation method for and use of a dibenzylamine quaternary ammonium salt high-temperature resistant acidizing corrosion inhibitor and use thereof. The preparation steps are as follows: (1) dissolving an amine reactant benzylamine, phenylethylamine, morpholine or indole in an organic solvent, slowly adding epichlorohydrin dropwise, stirring the reaction at room temperature for 12-14 h, then performing distillation under reduced pressure, and washing to obtain intermediate I; (2) dissolving the intermediate I in an organic solvent, adding dibenzylamine thereto, then adding an acid-binding agent, raising the temperature to 60-80 °C and reacting for 14-16 h, and after cooling to room temperature, performing filtration, extraction and distillation under reduced pressure to obtain intermediate II; (3) dissolving the intermediate II in an organic solvent, adding a quaternization agent thereto, raising the temperature to 80-110 °C and reacting for 12-15 h, and after cooling to room temperature, performing filtration, extraction and distillation under reduced pressure to obtain a dibenzylamine quaternary ammonium salt high-temperature resistant acidizing corrosion inhibitor. The preparation method is simple and feasible, and reliable in principle, and the prepared acidizing corrosion inhibitor has significant inhibitory effects on acid corrosion of carbon steel in oil and gas wells.

(57) 摘要: 一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法及应用。制备步骤如下: (1)将胺类反应物苯甲胺、苄乙胺、吗啉或者吡啶溶于有机溶剂中, 缓慢滴加环氧氯丙烷, 常温搅拌反应12-14h, 然后减压蒸馏、洗涤获得中间体I; (2)将中间体I溶于有机溶剂, 将二苄胺加入其中, 再加入缚酸剂, 升温至60-80°C反应14-16h, 冷却至室温后, 过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体II; (3)将中间体II溶于有机溶剂, 并将季铵化试剂加入其中, 升温至80-110°C反应12-15h, 冷却至室温后, 过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂。所述制备方法简单可行, 原理可靠, 制备的酸化缓蚀剂对油气井碳钢的酸腐蚀有明显的抑制作用。

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)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法及应用

技术领域

本发明涉及缓蚀剂材料领域中一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法及其应用。

背景技术

在油气田增产改造过程中，压裂酸化已经成为主流的油气田增产改造方式。在酸压酸洗过程中，酸液可以很大程度上解除油气井筒堵塞，提高基质渗透率，从而提高油气采收率。但是酸液的存在也会给油田带来诸多问题，在酸化施工过程中，酸液的注入会造成油气井管材和井下金属设备的腐蚀，严重时可能导致井下管材突发性破裂事故，存在严重安全隐患，同时被酸液溶蚀的金属铁离子又可能对地层造成伤害。为了防止酸液对油管、套管等设备的腐蚀，在酸液中添加缓蚀剂是必不可少且最为常用、有效的防腐措施。目前大部分市售缓蚀剂存在高温下易结焦、分层、溶解分散性能不稳定、制备复杂等缺点。

“一种复合型咪唑啉季铵盐缓蚀剂及其制备方法” (201410360217.3)，所述的缓释剂按质量百分比计含：30wt%~35wt%的烷基酸咪唑啉季铵盐，8wt%~10wt%的含氮有机多元磷酸盐，1wt%~2wt%的两性表面活性剂，0.5wt%~1wt%的分散剂，1wt%~2wt%的助溶剂，余量为水。该缓蚀剂在50℃的自配模拟水下，加药量50ppm，缓蚀率大于70%，可在油田中油气井、集输系统、注水工艺使用，但配方复杂，成本较高，也不利于环保。

“一种水溶性咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成方法” (201310524689.3)，以有机酸和有机胺为反应原料，先通过酰胺化反应合成酰胺，再通过酰胺环化反应得到咪唑啉，最后用亚磷酸二甲酯等季铵化剂把油溶性的咪唑啉季铵化，合成了水溶性咪唑啉季铵盐缓蚀剂。评价试验表明，所得产品水溶性好、缓蚀率高。

但其制备较为复杂，且反应温度高达 200 多度。

因此，研制一种配方简单、合成条件温和且能满足目前油气井酸化施工苛刻要求的新型耐高温盐酸酸化缓蚀剂具有重要的意义。

发明内容

本发明的目的在于提供一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法及其应用，该制备方法简单可行，原理可靠，制得的缓蚀剂在高温下具有良好的缓蚀性能，在盐酸水溶液中具有较好的溶解性，对油气井碳钢的酸腐蚀有明显的抑制作用。

为实现上述技术目的，本发明提供以下技术方案。

一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，依次包括以下步骤：

(1) 将胺类反应物苯甲胺、苯乙胺、吗啉或者吡啶溶于有机溶剂中，缓慢滴加环氧氯丙烷，常温搅拌反应 12-14h，然后减压蒸馏、洗涤获得中间体 I；

(2) 将中间体 I 溶于有机溶剂，将二苄胺以一定比例加入其中，再加入缚酸剂，升温至 60-80℃ 反应 14-16h，冷却至室温后，过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体 II；

(3) 将中间体 II 溶于有机溶剂，并将季铵化试剂以一定比例加入其中，升温至 80-110℃ 反应 12-15h，冷却至室温后，过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂。

进一步地，环氧氯丙烷与胺类反应物的摩尔比为 1:1-1:3。

进一步地，环氧氯丙烷的滴加速度为 5-10mL/min。

进一步地，所述有机溶剂为丙酮、乙醇或乙腈。

进一步地，所述缚酸剂为碳酸钾、氢氧化钠或三乙胺。

进一步地，二苄胺与缚酸剂的摩尔比为 1:1-1:2。

进一步地，二苄胺与中间体 I 的摩尔比为 1:1-1:4。

进一步地，所述季铵化试剂为氯化苄、氯甲基萘或溴己烷。

进一步地，季铵化试剂与中间体II的摩尔比为1:1-2:1。

所述二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的应用，是指将其作为油气井酸化缓蚀剂，对油气井碳钢的酸腐蚀有明显的抑制作用。

本发明制备方法简单，其机理分析如下：环氧氯丙烷氯原子以及二苄胺上的氮原子具有较高的活性，在上述反应条件下，环氧氯丙烷首先开环与苯甲胺、苄乙胺、吗啉或吡啶反应得到中间体I，然后中间体I上的氯原子与二苄胺反应得到叔胺，在该过程中必须加入缚酸剂，防止反应生成的氯化氢和二苄胺反应生成二苄胺盐酸盐，从而无法得到叔胺产物阻止下一步季铵化过程。在得到叔胺后加入季铵化试剂得到二苄胺季铵盐缓蚀剂。该方法制得的缓蚀剂包含多个苯环，且具有多个氮原子、氧原子，氮原子、氧原子具有孤对电子，能与铁原子上的空轨道形成杂化轨道，二者具有较强的吸附性，而六元苯环具有大 π 键的结构，也能与铁杂化，紧紧吸附在铁上，抑制其腐蚀；此外，该缓蚀剂分子中的多个羟基可以大大提高缓蚀剂的分散性和在酸液中的溶解性，该缓蚀剂在高温下具有良好的缓蚀性能，使用该缓蚀剂作为油气井酸化缓蚀剂时，对油气井碳钢的酸腐蚀有明显的抑制作用。

具体实施方式

下面通过实施例进一步说明本发明。

实施例1

一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 8.71g 吗啉加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 80mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀；

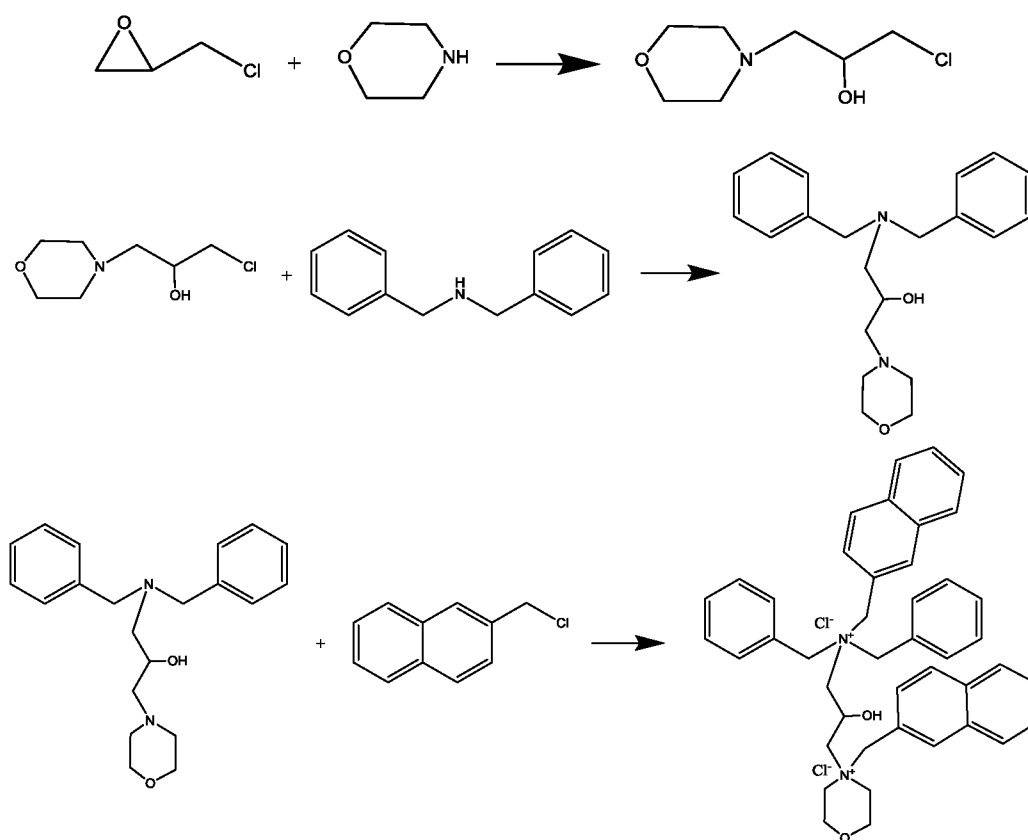
(2) 称取 9.25g 环氧氯丙烷溶于 30mL 无水乙醇中搅拌均匀，缓慢滴加于吗啉溶液中，常温下搅拌反应 14h，减压蒸馏后得到中间体 I；

(3) 称取 1.79g 中间体 I 加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 90mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀，称取 1.97g 二苄胺溶于 30mL 无水乙醇中搅拌均匀，

缓慢滴加于中间体 I 溶液中，并加入 1.4g 碳酸钾，再升温至 80℃ 回流反应 14h，反应结束后冷却至室温，过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体 II；

(4) 称取 3.76g 中间体 II 加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 100mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀，称取 1.76g 氯甲基萘缓慢滴加于中间体 II 溶液中再升温至 80℃ 回流反应 13h，反应结束后冷却至室温，过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐酸化缓蚀剂。

上述制备方法的具体反应历程如下：



实施例 2

一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，包括以下步骤：

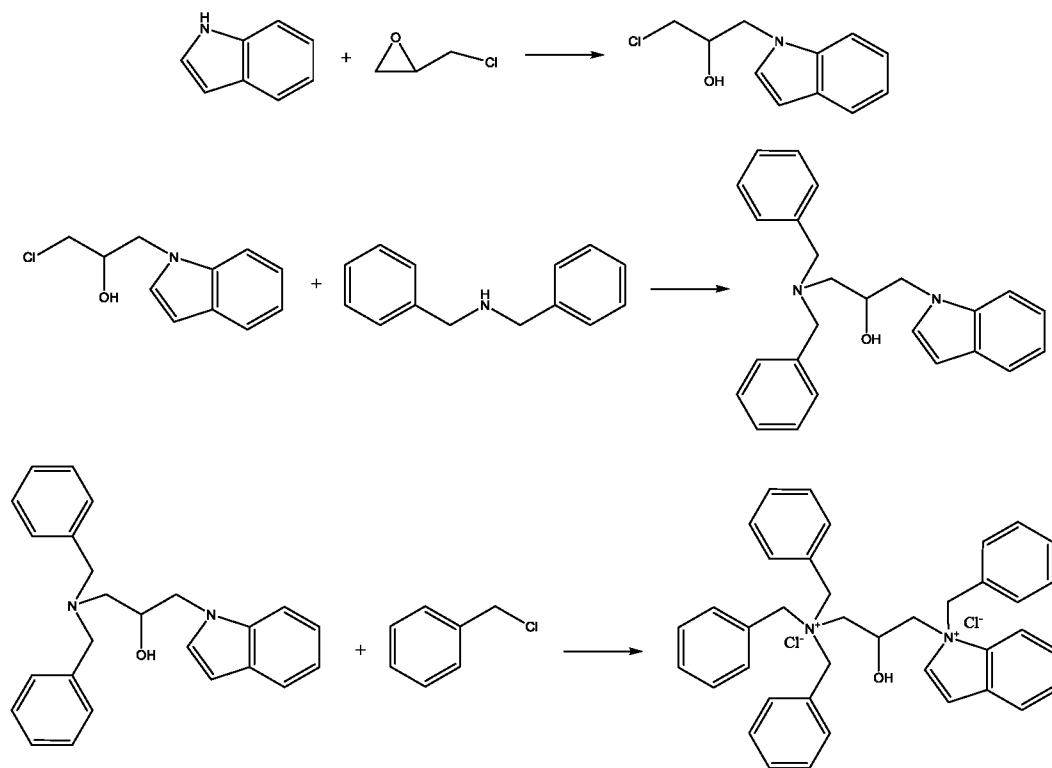
(1) 将 5.59g 吡啶加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 70mL 丙酮作为溶剂并搅拌均匀；

(2) 称取 4.62g 环氧氯丙烷溶于 30mL 丙酮中搅拌均匀，缓慢滴加于上述吡啶溶液中，常温下搅拌反应 12h，减压蒸馏后得到中间体 I；

(3) 称取 2.11g 中间体 I 加入到 250mL 三颈烧瓶中, 同时加入 90mL 乙腈作为溶剂并搅拌均匀, 称取 1.97g 二苄胺溶于 30mL 乙腈中搅拌均匀, 缓慢滴加于中间体 I 溶液中, 并加入 1.2g 三乙胺, 再升温至 57℃ 回流反应 15h, 反应结束后冷却至室温, 过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体 II;

(4) 称取 4.08g 中间体 II 加入到 250mL 三颈烧瓶中, 同时加入 100mL 无水乙腈作为溶剂并搅拌均匀, 称取 1.26g 氯化苄缓慢滴加于中间体 II 溶液中再升温至 85℃ 回流反应 14h, 反应结束后冷却至室温, 过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐酸化缓蚀剂。

上述制备方法的具体反应历程如下:



实施例 3

一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 10.82g 苯甲胺加入到 250mL 三颈烧瓶中, 同时加入 100mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀;

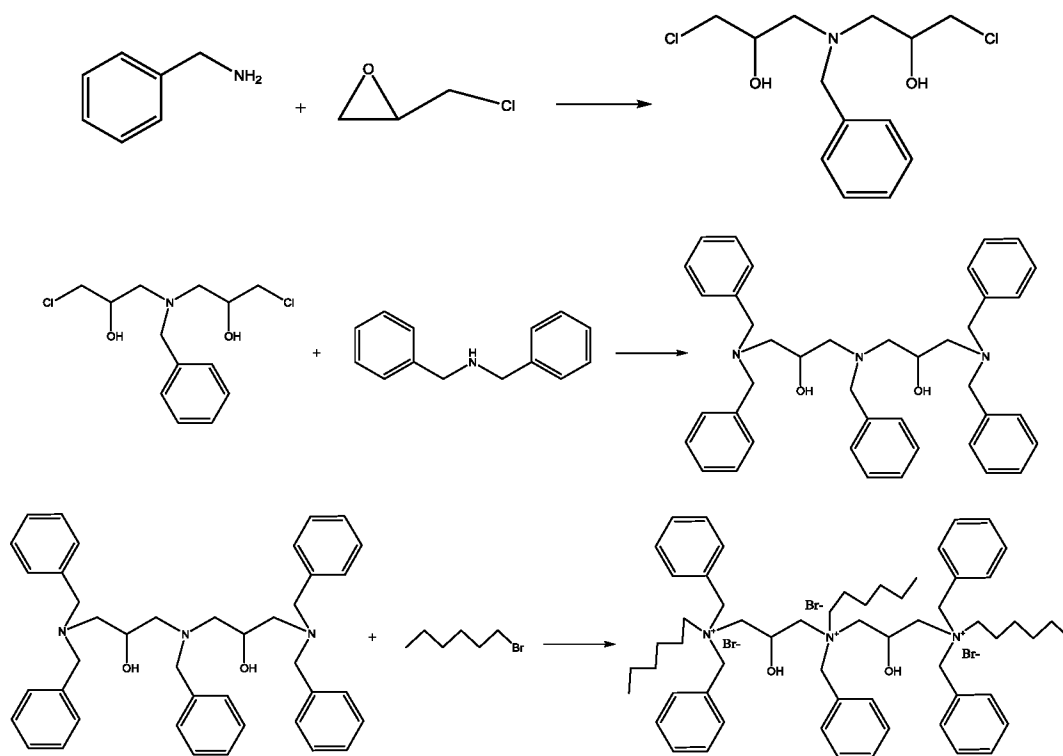
(2) 称取 9.25g 环氧氯丙烷溶于 30mL 无水乙醇中搅拌均匀, 缓慢滴加于

上述苯甲胺溶液中，常温下搅拌反应 12h，减压蒸馏后得到中间体 I；

(3) 称取 2.07g 中间体 I 加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 90mL 丙酮作为溶剂并搅拌均匀，称取 1.97g 二苄胺溶于 30mL 丙酮中搅拌均匀，缓慢滴加于中间体 I 溶液中，并加入 0.7g 氢氧化钠，再升温至 60℃ 回流反应 13h，反应结束后冷却至室温，过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体 II；

(4) 称取 4.04g 中间体 II 加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 100mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀，称取 1.65g 溴己烷缓慢滴加于中间体 II 溶液中再升温至 80℃ 回流反应 15h，反应结束后冷却至室温，过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐酸化缓蚀剂。

上述制备方法的具体反应历程如下：



实施例 4

一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 12.1g 苯乙胺加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 100mL 乙腈作为溶剂并搅拌均匀；

(2) 称取 9.25g 环氧氯丙烷溶于 30mL 无水乙醇中搅拌均匀，缓慢滴加于

上述苯乙胺溶液中，常温下搅拌反应 14h，减压蒸馏后得到中间体 I；

(3) 称取 2.13g 中间体 I 加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 90mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀，称取 1.97g 二苄胺溶于 30mL 无水乙醇中搅拌均匀，缓慢滴加于中间体 I 溶液中，并加入 1.6g 三乙胺，再升温至 80℃回流反应 14h，反应结束后冷却至室温，过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体 II；

(4) 称取 4.1g 中间体 II 加入到 250mL 三颈烧瓶中，同时加入 100mL 无水乙醇作为溶剂并搅拌均匀，称取 1.26g 氯化苄缓慢滴加于中间体 II 溶液中再升温至 90℃回流反应 15h，反应结束后冷却至室温，过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐酸化缓蚀剂。

性能测试 1 缓蚀剂的水溶性测定

测定实施例 1-4 制得的缓蚀剂的水溶性以及在 90℃下，添加铁离子稳定剂、粘土稳定剂、助排剂等体系的配伍性，具体过程为：称取本发明缓蚀剂各 0.1g，分别溶于 200mL20%的盐酸溶液中，搅拌，观察其溶解情况；配制添加铁离子稳定剂柠檬酸、粘土稳定剂氯化钾和助排剂 OP-10 或氟碳表面活性剂等的 20%的盐酸酸液体系，分别称取本发明缓蚀剂各 0.1g，加入其中，观察其配伍性，结果见表 1。

表 1 不同缓蚀剂的水溶性及配伍性测试

缓蚀剂	水溶性外观	配伍性
实施例1	易溶的无色透明液体	均一透明，无分层
实施例2	易溶的无色透明液体	均一透明，无分层
实施例3	易溶的无色透明液体	均一透明，无分层
实施例4	易溶的无色透明液体	均一透明，无分层

由表 1 可知，本发明制得的缓蚀剂水溶性优异，且在高温盐酸体系中与各种添加剂配伍性良好，体系均一透明，无分层现象。

性能测试 2 缓蚀剂的缓蚀性能测定

以 20%盐酸作为为腐蚀介质，采用 P110 碳钢，于 90℃通过 4h 腐蚀挂片实验测定实施例 1-4 的缓蚀性能，缓蚀剂用量均为 1000ppm，结果见表 2。

表 2 各缓蚀剂的缓蚀性能测定

缓蚀剂	腐蚀速率 ($\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	缓蚀率 (%)	表面形态
空白	724.63	/	凹凸不平
实施例1	34.87	95.18	光滑平整
实施例2	45.79	93.68	光滑平整
实施例3	29.86	95.88	光滑平整
实施例4	24.47	96.62	光滑平整

由表 2 可知，通过本发明方法制得的缓蚀剂具有良好的缓蚀效果。

综上所述，本发明制备工艺简单可行，制得的缓蚀剂为离子型，在酸溶液中具有良好的水溶性，在 90℃高温条件下，对油气井碳钢的腐蚀有明显的抑制作用，且挂片清洗后表面平整，无明显点蚀，说明本发明制得的缓蚀剂具有耐酸耐高温特性。

1 一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，依次包括以下步骤：

(1) 将胺类反应物苯甲胺、苯乙胺、吗啉或者吡啶溶于有机溶剂中，缓慢滴加环氧氯丙烷，常温搅拌反应 12-14h，然后减压蒸馏、洗涤获得中间体 I；

(2) 将中间体 I 溶于有机溶剂，将二苄胺加入其中，再加入缚酸剂，升温至 60-80℃反应 14-16h，冷却至室温后，过滤、萃取、减压蒸馏制得中间体 II；

(3) 将中间体 II 溶于有机溶剂，并将季铵化试剂加入其中，升温至 80-110℃反应 12-15h，冷却至室温后，过滤、萃取、减压蒸馏制得二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂。

2 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，环氧氯丙烷与胺类反应物的摩尔比为 1:1-1:3。

3 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂为丙酮、乙醇或乙腈。

4 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，所述缚酸剂为碳酸钾、氢氧化钠或三乙胺。

5 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，二苄胺与缚酸剂的摩尔比为 1:1-1:2。

6 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，二苄胺与中间体 I 的摩尔比为 1:1-1:4。

7 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，所述季铵化试剂为氯化苄、氯甲基萘或溴己烷。

8 如权利要求 1 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的制备方法，其特征在于，所述季铵化试剂与中间体 II 的摩尔比为 1:1-2:1。

9 如权利要求 1、2、3、4、5、6、7 或 8 所述的一种二苄胺季铵盐耐高温酸化缓蚀剂的应用，是指将其作为油气井酸化缓蚀剂，对油气井碳钢的酸腐蚀有明显的抑制作用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/116451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C23F 11/14(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C23F		
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)		
DWPI; SIPOABS; CNABS; CNTXT: 缓蚀剂, 环氧氯丙烷, 二苯胺, 苯乙胺, 苯胺, 吗啉, 吡啶, 季铵盐, dibenzylamine, inhibitor, corrosion, epichlorohydrin, quaternary, indole, morpholine		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106957281 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 18 July 2017 (2017-07-18) description, paragraphs 19-22	1-9
A	CN 102887871 A (SUZHOU JINGYE MEDICINE & CHEMICAL CO., LTD.) 23 January 2013 (2013-01-23) abstract	1-9
A	CN 101365767 A (STEPAN COMPANY) 11 February 2009 (2009-02-11) entire document	1-9
A	US 2011269650 A1 (INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO) 03 November 2011 (2011-11-03) entire document	1-9
A	WO 2008157234 A2 (NALCO COMPANY) 24 December 2008 (2008-12-24) entire document	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
21 June 2019		10 July 2019
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/116451

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106957281	A	18 July 2017	None			
CN	102887871	A	23 January 2013	CN	102887871	B	02 December 2015
CN	101365767	A	11 February 2009	EP	2325278	A1	25 May 2011
				ES	2370422	T3	15 December 2011
				US	7772165	B2	10 August 2010
				CN	103553956	B	09 March 2016
				US	2011190530	A1	04 August 2011
				US	2010311622	A1	09 December 2010
				CA	2628718	A1	18 May 2007
				CN	103553956	A	05 February 2014
				WO	2007056284	A2	18 May 2007
				EP	1945734	B1	17 August 2011
				US	7884057	B2	08 February 2011
				WO	2007056392	A9	05 July 2007
				CA	2628498	C	31 March 2015
				WO	2007056284	A3	28 June 2007
				US	8222455	B2	17 July 2012
				EP	2325278	B1	09 September 2015
				CA	2628718	C	08 March 2016
				US	7879769	B2	01 February 2011
				BR	PI0618797	A2	18 September 2012
				CA	2628498	A1	18 May 2007
				WO	2007056392	A2	18 May 2007
				US	2008255009	A1	16 October 2008
				EP	1945734	A2	23 July 2008
				CA	2628509	C	29 July 2014
				US	7947633	B2	24 May 2011
				RU	2411279	C2	10 February 2011
				WO	2007056392	A3	03 January 2008
				US	2008248976	A1	09 October 2008
				WO	2007056393	A2	18 May 2007
				CA	2628509	A1	18 May 2007
				EP	1945734	A4	03 December 2008
				RU	2008122987	A	20 December 2009
				US	2008248977	A1	09 October 2008
				CN	101365767	B	20 November 2013
				WO	2007056393	A3	05 July 2007
				AT	520757	T	15 September 2011
US	2011269650	A1	03 November 2011	US	9920019	B2	20 March 2018
				US	9586915	B2	07 March 2017
				US	2015101240	A1	16 April 2015
				US	2015112060	A1	23 April 2015
				CA	2738375	A1	30 October 2011
				US	9108935	B2	18 August 2015
				CA	2738375	C	03 April 2018
				MX	2010004777	A	04 November 2011
WO	2008157234	A2	24 December 2008	US	2011003992	A1	06 January 2011
				WO	2008157234	A3	28 May 2009
				US	2008308770	A1	18 December 2008
				US	8585930	B2	19 November 2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/116451

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/116451

<p>A. 主题的分类</p> <p>C23F 11/14 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C23F</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>DWPI; SIPOABS; CNABS; CNTXT: 缓蚀剂, 环氧氯丙烷, 二苯胺, 苯乙胺, 苯胺, 吗啉, 吗啉, 季铵盐, dibenzylamine, inhibitor, corrosion, epichlorohydrin, quaternary, indole, morpholine</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 106957281 A (陕西科技大学) 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18) 说明书第19-22段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102887871 A (苏州敬业医药化工有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 摘要</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101365767 A (斯蒂潘公司) 2009年 2月 11日 (2009 - 02 - 11) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011269650 A1 (INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO) 2011年 11月 3日 (2011 - 11 - 03) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008157234 A2 (NALCO COMPANY) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 106957281 A (陕西科技大学) 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18) 说明书第19-22段	1-9	A	CN 102887871 A (苏州敬业医药化工有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 摘要	1-9	A	CN 101365767 A (斯蒂潘公司) 2009年 2月 11日 (2009 - 02 - 11) 全文	1-9	A	US 2011269650 A1 (INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO) 2011年 11月 3日 (2011 - 11 - 03) 全文	1-9	A	WO 2008157234 A2 (NALCO COMPANY) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 106957281 A (陕西科技大学) 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18) 说明书第19-22段	1-9																		
A	CN 102887871 A (苏州敬业医药化工有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 摘要	1-9																		
A	CN 101365767 A (斯蒂潘公司) 2009年 2月 11日 (2009 - 02 - 11) 全文	1-9																		
A	US 2011269650 A1 (INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO) 2011年 11月 3日 (2011 - 11 - 03) 全文	1-9																		
A	WO 2008157234 A2 (NALCO COMPANY) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 全文	1-9																		
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 6月 21日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 7月 10日</p>																			
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>王占良</p> <p>电话号码 86-(10)-53962848</p>																			

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/116451

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106957281	A	2017年 7月 18日	无			
CN	102887871	A	2013年 1月 23日	CN	102887871	B	2015年 12月 2日
CN	101365767	A	2009年 2月 11日	EP	2325278	A1	2011年 5月 25日
				ES	2370422	T3	2011年 12月 15日
				US	7772165	B2	2010年 8月 10日
				CN	103553956	B	2016年 3月 9日
				US	2011190530	A1	2011年 8月 4日
				US	2010311622	A1	2010年 12月 9日
				CA	2628718	A1	2007年 5月 18日
				CN	103553956	A	2014年 2月 5日
				WO	2007056284	A2	2007年 5月 18日
				EP	1945734	B1	2011年 8月 17日
				US	7884057	B2	2011年 2月 8日
				WO	2007056392	A9	2007年 7月 5日
				CA	2628498	C	2015年 3月 31日
				WO	2007056284	A3	2007年 6月 28日
				US	8222455	B2	2012年 7月 17日
				EP	2325278	B1	2015年 9月 9日
				CA	2628718	C	2016年 3月 8日
				US	7879769	B2	2011年 2月 1日
				BR	PI0618797	A2	2012年 9月 18日
				CA	2628498	A1	2007年 5月 18日
				WO	2007056392	A2	2007年 5月 18日
				US	2008255009	A1	2008年 10月 16日
				EP	1945734	A2	2008年 7月 23日
				CA	2628509	C	2014年 7月 29日
				US	7947633	B2	2011年 5月 24日
				RU	2411279	C2	2011年 2月 10日
				WO	2007056392	A3	2008年 1月 3日
				US	2008248976	A1	2008年 10月 9日
				WO	2007056393	A2	2007年 5月 18日
				CA	2628509	A1	2007年 5月 18日
				EP	1945734	A4	2008年 12月 3日
				RU	2008122987	A	2009年 12月 20日
				US	2008248977	A1	2008年 10月 9日
				CN	101365767	B	2013年 11月 20日
				WO	2007056393	A3	2007年 7月 5日
				AT	520757	T	2011年 9月 15日
US	2011269650	A1	2011年 11月 3日	US	9920019	B2	2018年 3月 20日
				US	9586915	B2	2017年 3月 7日
				US	2015101240	A1	2015年 4月 16日
				US	2015112060	A1	2015年 4月 23日
				CA	2738375	A1	2011年 10月 30日
				US	9108935	B2	2015年 8月 18日
				CA	2738375	C	2018年 4月 3日
				MX	2010004777	A	2011年 11月 4日
WO	2008157234	A2	2008年 12月 24日	US	2011003992	A1	2011年 1月 6日
				WO	2008157234	A3	2009年 5月 28日
				US	2008308770	A1	2008年 12月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/116451

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
<hr/> <p style="text-align: center;">US 8585930 B2 2013年 11月 19日</p>			