

**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>C02F 5/10</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07241</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. März 1995 (16.03.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP94/02873 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 31. August 1994 (31.08.94)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 30 339.0      8. September 1993 (08.09.93)      DE  <b>(71) Anmelder:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> ENGELSKIRCHEN, Konrad; Gonellastrasse 24, D-40668 Meerbusch (DE). NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). FISCHER, Herbert; Neustädter Weg 29, D-40229 Düsseldorf (DE). SANDERS, Martina; Küpperstrasse 3a, D-46539 Dinslaken (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> CARBOHYDRATE-BASED SCALE INHIBITOR  <b>(54) Bezeichnung:</b> SCALE-INHIBITOR AUF KOHLEHYDRATBASIS  <b>(57) Abstract</b>  The invention concerns the use of oxidized carboxy-group-containing polyglucosans and/or soluble salts thereof as threshold-action scale inhibitors in aqueous systems. Normally, it is sufficient to add 50 to 5000 ppm of the oxidized polyglucosan or its salt to the aqueous system.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Ein neues Einsatzgebiet von oxidierten, Carboxylgruppen-haltigen Polyglucosanen und/oder deren löslichen Salzen ist deren Verwendung als Scale-Inhibitoren mit Threshold-Wirkung in wäßrigen Systemen. Dabei ist es normalerweise ausreichend, wenn das oxidierte Polyglucosan beziehungsweise dessen Salz in Mengen von 50 ppm bis 5000 ppm dem wäßrigen System zugesetzt wird.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

### "Scale-Inhibitor auf Kohlehydratbasis"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Oxidationsprodukten von Polyglucosanen als Scale-Inhibitor mit Threshold-Wirkung in wäßrigen Systemen.

Die meisten industriellen wäßrigen Systeme enthalten Erdalkalikationen, insbesondere Calcium- und/oder Magnesiumionen, und Anionen, welche mit diesen schwerlösliche Niederschläge bilden können, insbesondere Carbonat-, Hydrogencarbonat- und/oder Sulfationen. Wenn die Konzentration der verschiedenen Anion-Kation-Kombinationen die Löslichkeit ihres Reaktionsprodukts überschreitet, neigen solche Systeme zur Ausbildung von Fällungsniederschlägen, bis die Produktlöslichkeits-Konzentrationen nicht mehr überschritten werden. Wenn diese Niederschläge sich auf den Oberflächen, welche die wäßrigen Systeme begrenzen, bilden beziehungsweise festsetzen, spricht man von "Scale". Die Ausfällung von Calciumcarbonat ist dabei die am häufigsten auftretende Form von Scale in industriellen wäßrigen Systemen. Dies geschieht, wenn das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat durch die Konzentration der Ionen überschritten wird und sich eine feste Phase aus Calciumcarbonat bildet. Bei Erdöl- oder Erdgasbohrungen, insbesondere im off-shore Bereich, treten häufig Scale-Probleme infolge des Barium-Gehalts des angetroffenen Wassers auf.

Die Bildung von derartigem Scale in wäßrigen Systemen ist durchaus als schwerwiegendes Problem anzusehen, da durch dessen Auftreten beispielsweise die Effektivität der Wärmeübertragung in Wärmeaustauschern abnimmt, ganz allgemein der Fluß des Wassers durch das System beeinträchtigt wird und die Korrosionsprobleme zunehmen. Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß durch Zugabe von zum Beispiel organischen Polyphosphonaten zum wäßrigen System die Bildung von Scale verhindert werden kann. Diese Verbindungen werden normalerweise in unterstöchiometrischen Mengen, bezogen auf die scalebildenden Salze, zugesetzt, und sind dem Fachmann als "thresholdaktiv" bekannt. Unter Thresholdaktivität versteht man das Phänomen, daß unterstöchiometrische Mengen eines Scaleinhibitors eine gesättigte oder übersättigte Lösung so stabilisieren, daß eine Bildung ausgefallter

...

- 2 -

Niederschläge verhindert wird. Dies findet üblicherweise unter Bedingungen statt, bei denen geringe Mengen im ppm- bis Promille-Bereich an Scaleinhibitor wäßrige Systeme stabilisieren, die Scale-bildende Salze in Mengen enthalten, die mehrere Größenordnungen höher liegen.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 538 969 sind bestimmte Naphtylaminpolycarboxylate bekannt, welche als thresholdaktive Scaleinhibitoren brauchbar sind. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 330 075 ist bekannt, daß bestimmte Oxaalkanpolyphosphonsäuren Thresholdaktivität besitzen. In der deutschen Patentanmeldung DE 40 16 753 werden thresholdaktive Polyhydroxyalkan-amino-bis-methylenphosphonsäuren und ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/08251 ist bekannt, daß bestimmte Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, die zu mindestens 15 Mol-% aus an C<sub>6</sub> oxidierten Anhydroglucoseeinheiten bestehen, als Co-BUILDER in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß oxidierte Polyglucosane, als Scaleinhibitoren eingesetzt, thresholdaktiv sind. Dies war auch bei Kenntnis der Co-Buildereigenschaften solcher Substanzen nicht zu erwarten, da keineswegs sämtliche als Co-BUILDER geeignete Verbindungen thresholdaktiv sind.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von oxidierten, Carboxylgruppen-haltigen Polyglucosanen und/oder deren löslichen Salzen als Scaleinhibitoren mit Threshold-Wirkung in wäßrigen Systemen. Maßgeblich dabei ist, daß nur solche Substanzen verwendet werden beziehungsweise die Konzentration im wäßrigen System so gewählt wird, daß sich die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen klar lösen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung oder Vermeidung von wasserhärtebedingten Ablagerungen in wäßrigen Systemen durch Zugabe einer wirksamen Menge eines oxidierten, Carboxylgruppen-haltigen Polyglucosans und/oder dessen löslichen Salzes. Unter löslich soll in diesem Zusammenhang eine Löslichkeit von mindestens 0,1 g/l, insbeson-

...

dere mindestens 1 g/l der Substanz in Wasser bei pH 10 und 25 °C verstanden werden.

Das oxidierte Polyglucosan ist vorzugsweise ein Polymer aus Anhydroglucoseeinheiten, das wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Konstitutionsformeln I, II und/oder III,



mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen und/oder deren löslichen Salzen pro Einheit besteht. Vorzugsweise liegt der Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formeln I, II und/oder III im oxidierten Polyglucosan bei mindestens 25 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 35 Mol-% und besonders bevorzugt bei wenigstens 40 Mol-%, wobei die Obergrenze des Gehalts bei etwa 100 Mol-%, insbesondere 95 Mol-% liegt.

Zur Herstellung von Polysaccharid-Derivaten durch oxidative Behandlung von beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. S. 2042 ff, insbesondere S. 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und S. 2166 ff (Oxidierte Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications"

(1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O S. 262 bis 265.

Grob zusammenfassend gilt: Sehr unterschiedliche Oxidationsmittel sind für die Oxidation von Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. S. 2124. Bekannt ist, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxygruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. S. 2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend läßt sich entsprechend die weitgehend selektive Oxidation der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheit zur Carboxygruppe bewerkstelligen.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird ein oxidiertes Polyglucosan verwendet, das einen Gehalt an C<sub>6</sub>-oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I von mindestens 5 Mol-%, vorzugsweise mindestens 25 Mol-%, insbesondere von 65 Mol-% bis 100 Mol-%, aufweist. In derartigen oxidierten Polyglucosanen sind sonstige Oxidationsprodukte von Anhydroglucoseeinheiten vorzugsweise zu nicht mehr als 5 Mol-% vorhanden und fehlen insbesondere völlig. Oxidationsprodukte gemäß Formel I können durch Reaktion von Polyglucosanen mit Stickstoffdioxid beziehungsweise Distickstofftetroxid, vorteilhafterweise wie in der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 oder der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 43 17 519 beschrieben, hergestellt werden. Als Polyglucosan-Ausgangprodukte sind insbesondere Stärke und/oder Cellulose geeignet, wobei native Stärke, insbesondere Reis-, Mais- und/oder Kartoffelstärke, wegen ihrer guten Verfügbarkeit und leichten Handhabbarkeit im Oxidationsschritt sowie wegen der besonders guten Thresholdaktivität ihrer Oxidationsprodukte bevorzugt ist.

Das oxidierte Polyglucosan kann in seiner Säureform, insbesondere wenn es unter Anwendungsbedingungen wasserlösliche Salze bilden kann, oder in zumindest anteilsweise, insbesondere vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Von den bei der partiellen oder vollständigen Neutralisation resultierenden Salzen sind die Alkalisalze, insbesondere die Natriumsalze, der oxidierten Polyglucosane wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit, die bis zu 500 g/l betragen kann, bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird ein oxidiertes Polyglucosan mit einer Säurezahl, ausgedrückt in mg KOH/g und bestimmt nach DIN 53 402 oder sonstigen üblichen Methoden, im Bereich von 80 bis 480, insbesondere von 160 bis 320, verwendet. Der letztgenannte Bereich bezieht sich insbesondere auf oxidierte Polyglucosane, vorzugsweise oxidierte Stärken, die einen Gehalt an C<sub>6</sub>-oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I von mindestens 50 Mol-%, insbesondere von 65 Mol-% bis 100 Mol-%, aufweisen, wobei sonstige Oxidationsprodukte von Anhydroglucoseeinheiten vorzugsweise zu nicht mehr als 5 Mol-% vorhanden sind und insbesondere völlig fehlen. Auch diese erfindungsgemäße Ausgestaltung kann unter Einsatz der wasserlöslichen Salze der genannten oxidierten Polyglucosane durchgeführt werden.

Bei den wäßrigen Systemen, in denen die genannten Oxidationsprodukte als Scaleinhibitoren eingesetzt werden können, unterliegt der Anwender keinerlei Einschränkungen. Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen der Kühl- und Kesselspeisewasserbehandlung, zur Belagsverhinderung in industriellen Spülprozessen, zur Inhibierung übersättigter, insbesondere Sulfate und/oder Carbonate von Magnesium, Calcium und/oder Barium enthaltender Wässer bei der Erdöl- oder Erdgasförderung oder im Bergbau stattfinden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in seiner einfachsten Ausführungsform im alleinigen Zusatz des oxidierten Polyglucosans zum wäßrigen System der technischen Anlage bestehen, ist aber nicht darauf beschränkt. Vielmehr können die oben beschriebenen oxidierten Polyglucosane auch in fertig konfektionierte Mittel eingearbeitet werden, die derartigen wäßrigen Systemen herkömmlicherweise zugesetzt werden. Derartige Mittel können neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Oxidationsprodukten alle üblichen Bestandteile enthalten, zu denen beispielsweise Dispergiermittel,

Korrosionsinhibitoren, Mikrobizide, Schleimbekämpfungsmittel, Antioxidantien und Schaumbekämpfer zu rechnen sind.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es normalerweise völlig ausreichend, wenn man das oxidierte Polyglucosan beziehungsweise dessen Salz in Mengen von 50 ppm bis 5000 ppm dem wäßrigen System zusetzt. Vorzugsweise werden 100 ppm bis 3500 ppm eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man ein oxidiertes Polyglucosan, insbesondere eine oxidierte Stärke, mit einem Gehalt an C<sub>6</sub>-oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I von mindestens 25 Mol-%, insbesondere von 65 Mol-% bis 100 Mol-%, ein.

#### B e i s p i e l e:

##### Beispiel 1: Herstellung der oxidierten Polyglucosane

275,2 g Kartoffelstärke (1,6 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in 825 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in einen 2 l-Rührautoklaven überführt. Nach Evakuieren des Autoklaven und Spülen mit Stickstoff wurden 73,6 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,8 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 Minuten auf 50 °C aufgeheizt. Der Innendruck im Autoklaven betrug 0,5 bar (eingestellt mit Stickstoff). Durch Aufdrücken von Sauerstoff wurde innerhalb der ersten Stunde der Reaktion ein Innendruck von 2 bar eingehalten, der innerhalb der nächsten Stunde auf 6 bar angehoben wurde. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war druckmäßig kein Sauerstoffverbrauch mehr festzustellen. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur gekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch mit 1 l entmineralisiertem Wasser versetzt. Die Suspension des Oxidationsproduktes wurde über eine Glasfilternutsche filtriert. Das Produkt wurde zunächst mit Aceton, anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen, mit Aceton entwässert und getrocknet (70 °C, Vakuumtrockenschrank). Man erhielt 256 g weißes, pulverförmiges Polycarboxylat P1 mit einer Säurezahl von 320, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1 Carboxylgruppe pro Anhydroglucoseeinheit.

...



Beispiel 2

137,6 g Kartoffelstärke (0,8 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in einen 2 l-Rührautoklaven gegeben, der nach Verschließen evakuiert wurde. Die Stärke wurde unter intensivem Durchmischen auf 40 °C aufgeheizt. 36,8 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,4 mol) wurden in den Autoklaven verdampft, die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erhöht. Der Innendruck wurde durch Aufpressen von Stickstoff auf 6 bar eingestellt und durch Aufpressen von Sauerstoff auf 7 bar erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 50 °C und einem Druck von 5 bar bis 7 bar, der durch mehrfaches Aufpressen von Sauerstoff, jeweils nach einem Druckabfall um 1 bar bis 2 bar einreguliert wurde, gehalten. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 1 erhielt man 131 g Polycarboxylat P2 mit einer Säurezahl von 340, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1,05 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit, als weißes Pulver.

Beispiel 3

Es wurde die Inhibierung der Bildung beziehungsweise Ausfällung von kristallinem  $\text{CaCO}_3$  durch das Polycarboxylat gemäß Beispiel 1 bei 25 °C mit der Druckfiltrationsmethode untersucht. Die Ergebnisse der gleichen Untersuchung mit dem Polycarboxylat gemäß Beispiel 2 unterschieden sich nicht wesentlich von den nachfolgend aufgeführten Ergebnissen für P1.

Zunächst wurden in einem temperierbaren und mit einem Rührer versehenen Reaktionsgefäß Ca-Ionen in Form von  $\text{CaCl}_2$ -Lösung vorgelegt (60 °dH, entsprechend 1074 ppm beziehungsweise 600 mg CaO/l beziehungsweise  $1,074 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $\text{Ca}^{2+}$ ). Anschließend erfolgte die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 g/L) und jeweils variierenden Mengen (0,1, 0,25, 0,5, 1 und 2 g/l) des Produktes P1 aus Beispiel 1. Nach 30 min Rühren bei 25 °C wurde die dispersionsförmige Mischung einer Druckfiltration durch eine Membran mit einer Porengröße von 0,05 µm unterworfen. Anschließend erfolgte eine Bestimmung der Ca-Ionenkonzentration im Filtrat (ebenfalls in °dH) mittels komplexometrischer Titration mit EDTA. Die Thresholdaktivität "THS" wird unter den gewählten

Testbedingungen als der Quotient von Filtrathärte/Ausgangshärte definiert. Das visuell klare Filtrat kann unter den gewählten Bedingungen Calciumionen durch P1 komplexgebunden und/oder als kolloidales  $\text{CaCO}_3$  durch P1 thresholdaktiv dispergiert enthalten. Bei ausschließlicher Komplexierung muß die Ca-Härte im Filtrat entsprechend seinem Ca-Komplexiervermögen linear mit der Einsatzmenge an P1 ansteigen. Die Ergebnisse sowohl bei pH 9 als auch pH 10 zeigen aber, daß bereits bei Mengen kleiner 0,5 g/l signifikant höhere Ca-Härten als allein durch Komplexierung zu erwarten im Filtrat vorliegen. Dies ist nur durch eine ausgeprägte Thresholdaktivität von P1 gegenüber kolloidalem  $\text{CaCO}_3$  zu erklären. Diese verhindert vermutlich die Umwandlung der amorphen (kolloidalen) Form des  $\text{CaCO}_3$  in die kristalline, scalewirksame Form. Die Filterporengröße von 0,05  $\mu\text{m}$  (deutlich kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts) stellt dabei eine bewußt klein gewählte Grenze für die  $\text{CaCO}_3$ -Teilchen dar.

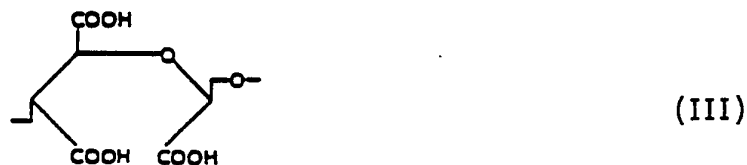
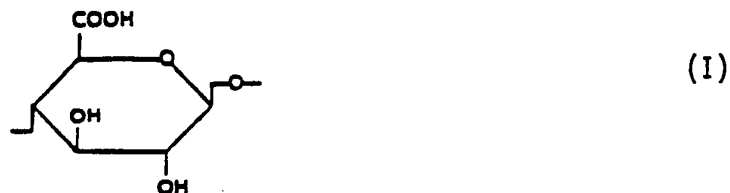
Zum Vergleich wurde die gleiche Versuchsserie mit dem handelsüblichen, synthetischen Polycarboxylat Sokalan<sup>(R)</sup> CP5 (Hersteller BASF) durchgeführt, das seit längerer Zeit als Cobuilder in Waschmitteln eingesetzt wird. Tabelle 1 zeigt, daß auch mit diesem synthetischen Polycarboxylat ein Teil der Ausgangshärte im Filtrat wiedergefunden wurde, allerdings deutlich weniger als bei Einsatz des erfindungsgemäß verwendeten Produktes. Bei Polycarboxylatkonzentrationen größer 1 g/l nahm die Filtrathärte sogar bei pH 9 wieder ab. Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines schwerlöslichen und abfiltrierbaren Ca-Salzes des polymeren Polycarboxylats, das bei höheren Polycarboxylatkonzentrationen neben  $\text{CaCO}_3$  entsteht. Im Unterschied dazu sind Ca-Salze der erfindungsgemäßen zu verwendenden Oxidationsprodukte nicht schwerlöslich. Trübungen im System  $\text{Ca}^{2+}$ /oxidierte Stärke wurden nicht beobachtet. Die Thresholdaktivität von P1 erreichte bei pH 9 und einer Einsatzkonzentration von 0,2 Gew.-% den theoretischen Maximalwert 1.

Tabelle 1: Calciumhärte [°dH] im Filtrat bei ursprünglich 60 °dH

Inhibitor [g/l]	P1		Sokalan <sup>(R)</sup> CP5	
	pH 9	pH 10	pH 9	pH 10
0	2,3	2,3	2,3	2,3
0,1	25,0	2,6	20,8	6,2
0,25	48,0	19,8	17,8	11,0
0,5	51,2	24,8	31,0	13,0
1	54,4	33,6	28,8	12,9
2	60,8	48,0	12,4	15,0

### Patentansprüche

1. Verwendung von oxidierten, Carboxylgruppen-haltigen Polyglucosanen und/oder deren löslichen Salzen als Scale-Inhibitoren mit Threshold-Wirkung in wäßrigen Systemen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyglucosan ein Polymer aus Anhydroglucoseeinheiten ist, das wenigstens anteilsweise aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Konstitutionsformeln I, II und/oder III,



mit einer, zwei oder drei Carboxylgruppen und/oder deren löslichen Salzen pro Einheit besteht.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formeln I, II und/oder III im oxidierten Polyglucosan bei mindestens 25 Mol-%, insbesondere bei wenigstens 35 Mol-% und vorzugsweise bei wenigstens 40 Mol-% liegt, wobei die Obergrenze des Gehalts bei etwa 100 Mol-%, insbesondere 95 Mol-% liegt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyglucosan einen Gehalt an C<sub>6</sub>-oxidierten Anhydro-

...

- glucoseeinheiten gemäß Formel I von mindestens 25 Mol-%, insbesondere von 65 Mol-% bis 100 Mol-%, aufweist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyglucosan in zumindest anteilsweise, insbesondere vollständig neutralisierter Form eines Alkalisalzes, insbesondere Natriumsalzes, eingesetzt wird.
  6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyglucosan eine Säurezahl im Bereich von 80 bis 480, insbesondere von 160 bis 320 aufweist.
  7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyglucosan beziehungsweise dessen Salz in Mengen von 50 ppm bis 5000 ppm, insbesondere 100 ppm bis 3500 ppm dem wäßrigen System zugesetzt wird.
  8. Verfahren zur Inhibierung oder Vermeidung von wasserhärtebedingten Ablagerungen in wäßrigen Systemen durch Zugabe einer wirksamen Menge eines oxidierten, Carboxylgruppen-haltigen Polyglucosans und/oder dessen löslichen Salzes.
  9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das oxidierte Polyglucosan beziehungsweise dessen Salz in Mengen von 50 ppm bis 5000 ppm, insbesondere 100 ppm bis 3500 ppm dem wäßrigen System zusetzt.
  10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierte Polyglucosan einen Gehalt an C<sub>6</sub>-oxidierten Anhydroglucoseeinheiten gemäß Formel I von mindestens 25 Mol-%, insbesondere von 65 Mol-% bis 100 Mol-%, aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C02F5/10

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)  
IPC 6 C02F C11D C08B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	DE, A, 42 28 786 (HENKEL) 3 March 1994 see page 2 - page 3, line 21; claims 2, 3 ---	1-3, 7, 8
Y	DE, A, 18 10 571 (JOH. A. BENCKISER GMBH) 25 June 1970 see page 2, paragraph 2- last paragraph table 1; claims 1, 2 ---	1-3, 7, 8
A	EP, A, 0 107 962 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY) 9 May 1984 see claims ---	2
A	US, A, 3 691 155 (KOLAIAN) 12 September 1972 see column 1; claim 1 ---	1
A	WO, A, 93 16110 (HENKEL) 19 August 1993 see claims 15, 16, 18-20 ---	1, 8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

20 December 1994

Date of mailing of the international search report

28. 12. 94

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

Kaspers, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 94/02873

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 074 096 (FMC CORPORATION) 1 October 1971 see claims -----	2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Patent Application No

PCT/EP 94/02873

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4228786	03-03-94	WO-A- 9405762	17-03-94
DE-A-1810571	25-06-70	AT-A- 292591 BE-A- 742053 CH-A- 524543 FR-A- 2023963 GB-A- 1233128 NL-A- 6917173	15-07-71 04-05-70 30-06-72 21-08-70 26-05-71 26-05-70
EP-A-0107962	09-05-84	JP-A- 59076598 US-A- 4561982	01-05-84 31-12-85
US-A-3691155	12-09-72	NONE	
WO-A-9316110	19-08-93	DE-A- 4203923 EP-A- 0625992	12-08-93 30-11-94
FR-A-2074096	01-10-71	BE-A- 760694 DE-A- 2063273 NL-A- 7018491 US-A- 3665000	27-05-71 22-07-71 25-06-71 23-05-72



<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C02F5/10</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 6 C02F C11D C08B</p>		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	DE, A, 42 28 786 (HENKEL) 3. März 1994 siehe Seite 2 - Seite 3, Zeile 21; Ansprüche 2, 3 ---	1-3, 7, 8
Y	DE, A, 18 10 571 (JOH. A. BENCKISER GMBH) 25. Juni 1970 siehe Seite 2, Absatz 2 -letzter Absatz; Tabelle 1; Ansprüche 1, 2 ---	1-3, 7, 8
A	EP, A, 0 107 962 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY) 9. Mai 1984 siehe Ansprüche ---	2
A	US, A, 3 691 155 (KOLAIAN) 12. September 1972 siehe Spalte 1; Anspruch 1 ---	1
	-/--	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>		
<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>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p style="text-align: center;">20. Dezember 1994</p>		<p>Absenddatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p style="text-align: center;">28. 12. 94</p>
<p>Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p style="text-align: center;">Kaspers, H</p>

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 16110 (HENKEL) 19. August 1993 siehe Ansprüche 15,16,18-20 ---	1,8
A	FR,A,2 074 096 (FMC CORPORATION) 1. Oktober 1971 siehe Ansprüche -----	2

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4228786	03-03-94	WO-A- 9405762	17-03-94
DE-A-1810571	25-06-70	AT-A- 292591 BE-A- 742053 CH-A- 524543 FR-A- 2023963 GB-A- 1233128 NL-A- 6917173	15-07-71 04-05-70 30-06-72 21-08-70 26-05-71 26-05-70
EP-A-0107962	09-05-84	JP-A- 59076598 US-A- 4561982	01-05-84 31-12-85
US-A-3691155	12-09-72	KEINE	
WO-A-9316110	19-08-93	DE-A- 4203923 EP-A- 0625992	12-08-93 30-11-94
FR-A-2074096	01-10-71	BE-A- 760694 DE-A- 2063273 NL-A- 7018491 US-A- 3665000	27-05-71 22-07-71 25-06-71 23-05-72