

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201891488** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2018.12.28

(22) Дата подачи заявки
2016.12.01

(51) Int. Cl. **C08F 220/18** (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)

(54) **ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ОБЛЕГЧАЮЩИЕ РАБОТУ С НИМИ**

(31) **10 2015 226 635.4**

(32) **2015.12.23**

(33) **DE**

(86) **PCT/EP2016/079357**

(87) **WO 2017/108361 2017.06.29**

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(СН)**

(72) Изобретатель:

**Фойстель Михаэль, Круль Маггиас,
Зиггельков Беттина, Мёршер
Михаэль, Грегер Инго, Хаферкамп
Себастьян (DE)**

(74) Представитель:

Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к полимерной композиции, которая может быть получена свободно-радикальной полимеризацией А) 95-40 мас.% алкил(мет)акрилата, включающего Ai) 20-95 мас.% по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов С в спиртовой группе, и Aii) 5-80 мас.% по меньшей мере одного сложного эфира (мет)акриловой кислоты и C₈-C₂₂ спирта, несущего C₆-C₂₀ алкильную группу в положении 2 по отношению к гидроксильной группе, в присутствии В) 5-60 мас.% этиленового сополимера. Изобретение также относится к способу получения такой композиции и ее применению в качестве улучшителя текучести для минеральных масел и дистиллятов минеральных масел.

201891488
A1

201891488

A1

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, ОБЛЕГЧАЮЩИЕ РАБОТУ С НИМИ

В настоящем изобретении описываются полимерные композиции, образованные из поли(алкил(мет)акрилатов) и сополимеров этилена-винилового сложного эфира, которые облегчают работу с ними при низких температурах, а также их применение для улучшения характеристик хладотекучести сырых нефтей и полученных из них дистиллятов и нефтяных остатков.

Сырые нефти, а также полученные из них дистилляты и нефтяные остатки перегонки, представляют собой сложные смеси различных типов веществ, например насыщенных и ненасыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов. В ходе охлаждения нефтей, например во время добычи, транспортировки, хранения и/или дальнейшей переработки, различные вещества, присутствующие в сырой нефти, могут вызывать определенные проблемы. Длинноцепочечные n-парафины, в частности, могут выпадать в осадок при снижении температуры ниже специфической для данной нефти температуры и формировать трехмерную сетку из хлопьев и/или мелких игл, в которой интеркалируются и удерживаются относительно большие количества жидких компонентов. Даже несмотря на то, что основная часть нефти все еще будет жидкой, нефть в результате этого утрачивает свою текучесть, что означает, например, что транспортировка в трубопроводе может прекратиться, а в резервуарах для хранения между парафинами, которые выкристаллизовываются, в частности, на стенках резервуаров, могут захватываться значительные количества нефти. Данная проблема относится не только к сырым нефтям, но также и к полученным из них более тяжелым продуктам, например средним дистиллятам, тяжелым топочным мазутам, судовому дизельному топливу, бункерному топливу и нефтяным остаткам, содержащим повышенные количества n-парафинов.

Поэтому во множестве случаев к парафинсодержащим минеральным маслам для целей транспортировки и хранения добавляют присадки, предназначенные для улучшения текучести нефти при низких температурах. Данные «ингибиторы парафиноотложения» преимущественно являются растворимыми в масле синтетическими полимерными соединениями. Они модифицируют кристаллическую структуру парафинов, выпадающих в осадок при охлаждении, и предотвращают образование трехмерной сетки из кристаллов парафинов. В некоторых случаях присадки также промотируют образование мелких кристаллов парафинов, которые эффективно кристаллизуются и не агломерируются. Поскольку присадки, относящиеся к данному типу, понижают температуру застывания нефти, они также называются понизителями температуры застывания (ПТЗ). Температура

застывания означает минимальную температуру, при которой образец нефти еще способен течь при охлаждении. Температура застывания нефти может быть определена, например, с использованием документов DIN ISO 3016 и ASTM D97.

Активные ингредиенты, зачастую используемые для ингибирования парафиноотложения, представляют собой сополимеры этилена с виниловыми сложными эфирами и/или алкил(мет)акрилаты и поли(алкил(мет)акрилаты), которые характеризуются различными механизмами действия. В случае этиленовых сополимеров протекает совместная кристаллизация с парафинами при участии поли(этиленовых) последовательностей основной цепи, средняя длина которых может контролироваться посредством содержания сомономера. В случае поли(алкил(мет)акрилатов), напротив, существенной является длина их боковых цепей, которая должна соответствовать средней длине цепи и, следовательно, характеристикам кристаллизации n-алканов в нефти, в которую вводят присадку. В данном контексте в особенности эффективны линейные алкильные радикалы, содержащие 18 и более атомов углерода. Поли(алкилакрилаты), содержащие разветвленные алкильные радикалы, например 2-тетрадецилоктадецильный радикал, согласно документу WO 2010/003892, неэффективны в качестве присадок ПТЗ.

Для комбинирования профилей свойств обоих классов этих полимеров были также предложены смеси этих двух полимеров. При работе с концентратами таких добавок, которые производятся в результате смешивания двух полимеров, зачастую возникают проблемы, связанные с фазовым разделением вследствие несовместимости полимеров.

Для разрешения проблемы, связанной с фазовым разделением, было предложено проводить полимеризацию алкилакрилата в растворе и в присутствии сополимера этилена-винилового сложного эфира. В соответствии с общепринятой теорией, по меньшей мере некоторые из алкилакрилатных мономеров в таком случае прививаются на сополимер этилена-винилового сложного эфира, в то время как другая часть полимеризуется без прививания и, таким образом, образует гомополимеры или, в случае использования множества мономеров, сополимеры. Как следствие, по меньшей мере частичная прививка предотвращает разделение полимеров в концентрате присадки и, таким образом, делает возможной обработку нефти с использованием присадки, всегда имеющей один и тот же состав.

В документе US 4608411 раскрываются графт-полимеры в виде поли(алкилакрилатов), привитых на этиленовые сополимеры. Алкилакрилаты, используемые для прививки, получают из спиртовых смесей, включающих по меньшей мере 20% мас. алкильных радикалов, содержащих 22 и более атомов углерода, с долей

C₁₂-C₁₆ спиртов менее 10% мас.

В EP 0384367 раскрываются смеси из высоко- и низкомолекулярных графт-полимеров, включающих, помимо прочего, алкил(мет)акрилаты, привитые на сополимеры этилена-винилового сложного эфира, в качестве присадок ПТЗ для нефтяных топлив. Для получения алкилакрилата, используемого для прививки, в качестве примера используют спиртовую смесь из 20% мас. C₁₆ спиртов, 40% мас. C₁₈ спиртов, 10% мас. C₂₀ спиртов и 30% мас. C₂₂ спиртов. В соответствии с общим описанием вплоть до 20% мас. алкильных цепей (мет)акрилата могут быть разветвленными, но никаких примеров или преимуществ для данного варианта осуществления не приводится.

В EP 0406684 A раскрываются присадки для средних дистиллятов, содержащие по меньшей мере два различных сополимера этилена-винилацетата и необязательно поли(алкил(мет)акрилат). В примере 9 поли(изодецилметакрилат) получают в присутствии смеси из двух сополимеров EVA, что предположительно приводит к получению смеси из полимеров EVA и поли(алкилметакрилата).

В EP 0486836 A1 раскрываются средние дистилляты минерального масла, например газойли, дизельные горючие или топочные мазуты, которые содержат полимерные присадки для улучшения характеристик текучести в холодных условиях. Полимерные присадки представляют собой комбинации стандартных улучшителей текучести на этиленовой основе, например сополимеров этилена и винилацетата, винилпропионата или этилгексилакрилата, и сополимеров линейных или разветвленных C₈-C₁₈ алкил(мет)акрилатов и линейных или разветвленных C₁₈-C₂₈ алкилвиниловых простых эфиров при массовом соотношении в диапазоне от 40:60 до 95:5. Сополимеры алкил(мет)акрилатов и алкилвиниловых простых эфиров и обычные улучшители текучести могут иметь форму смеси, или же сополимеры алкил(мет)акрилатов и/или алкилвиниловых простых эфиров могут быть полностью или частично привиты на традиционные улучшители текучести. Алкильные радикалы в данном случае предпочтительно являются прямоцепочечными и неразветвленными, но возможно также присутствие и вплоть до 20% мас. циклических и/или разветвленных компонентов. В единственном примере получения графт-сополимера n-додецилакрилат и n-октадецилвиниловый простой эфир прививают на сополимер этилена и винилпропионата, имеющий среднюю молекулярную массу приблизительно 2500.

В WO 2005/023907 раскрываются понизители температуры застывания, содержащие сополимер этилена-винилацетата, этиленовый сополимер, привитый алкилакрилатами и/или поли(алкилакрилатами). Алкил(мет)акрилаты содержат от 6 до 40, предпочтительно от 14 до 30, атомов углерода в алкильном радикале. Данные смеси

составляют в виде дисперсий в воде.

В WO 2005/097953 раскрываются понизители температуры застывания на основе сополимеров малеинового ангидрида и олефинов, которые вводились в реакцию с аминами и необязательно спиртами. В перечне подходящих для использования спиртов в данном случае упоминаются C_{12} - C_{36} спирты Гербе, но без демонстрации каких-либо примеров осуществления.

В EP 1808450 А раскрываются сополимеры этилена, винилацетата и дополнительного винилового сложного эфира, привитые алкилакрилатами, а также их применение для улучшения характеристик хладотекучести нефтяных топлив. Предпочтительно прививают сложные эфиры акриловой кислоты с *n*- или изо- C_8 - C_{22} спиртами.

В WO 2011/035947 раскрываются композиции, содержащие сополимер поли(алкил(мет)акрилата) и этилена-винилацетата, содержащий структурные элементарные звенья, полученные из C_1 - C_{30} алкил(мет)акрилатов, а также его применение в качестве улучшителя текучести в нефтяных топливах. В качестве примера приводятся сополимеры EVA, привитые C_{12}/C_{15} алкилметакрилатом или C_6 - C_{18} алкилметакрилатом.

В WO 2014/095412 раскрываются полимерные композиции, получаемые посредством свободно-радикальной полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии по меньшей мере одного сополимера EVA. Алкил(мет)акрилаты представляют собой смесь (A1a) 50-99% мол. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C_{12} - C_{60} алкильный радикал, и (A1b) от 1 до 49% мол. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C_1 - C_{11} алкильный радикал, разветвленный C_4 - C_{60} алкильный радикал и/или циклический C_5 - C_{20} алкильный радикал. Данные композиции являются жидкими в виде растворов с 48%-ным разбавлением в толуоле при комнатной температуре без фазового разделения.

Широко используемые полимерные ингибиторы парафиноотложения обычно получают посредством растворной полимеризации в органических, преимущественно ароматических, растворителях. Вследствие наличия парафиноподобных структурных элементов, необходимых для хорошей эффективности, а зачастую также высоких молекулярных масс данных полимеров, их концентрированные растворы характеризуются собственными температурами застывания, которые зачастую оказываются выше, чем температуры окружающей среды, характерные для их использования. Следовательно, для использования данные присадки требуют значительного разбавления и/или работы при повышенных температурах, причем оба эти варианта приводят к нежелательным дополнительным издержкам и неудобству. В альтернативном варианте были предложены

двухфазные составы, в которых ингибитор парафиноотложения диспергирован или суспендирован в полярном нерастворителе, например воде и/или спирте. Для достижения желательного ингибирования парафиноотложения полимер в данных присадках должен быть переведен из своей полярной матрицы в неполярное масло, что зачастую затруднительно, особенно при низких температурах, и приводит к снижению эффективности.

Одной из проблем, связанной с привитыми полимерами предшествующего уровня техники, зачастую является недостаточная текучесть концентратов при очень низких температурах, например при 10°C, при 5°C или даже при 0°C, что требует значительного разбавления присадок, например в случае их хранения в необогреваемых резервуарах для хранения, которые встречаются во множестве случаев на изолированных месторождениях. Также в случае применения присадок при низких температурах, как, например, при глубоководной добыче или же на терминалах, для бесперебойного использования требуется значительное разбавление присадок и/или нагревание транспортирующих магистралей. Помимо этого, эти присадки в ходе продолжительного хранения, например в течение от нескольких дней до недель, зачастую даже выше температуры застывания, образуют гелевые фазы, которые приводят к снижению их текучести. В некоторых случаях эффективность в конкретных типах нефтей также является неудовлетворительной.

Как следствие, был проведен поиск присадок, подходящих для использования в качестве ингибиторов парафиноотложения, а говоря конкретно, в качестве понизителей температуры застывания парафинсодержащих минеральных масел, и являющихся жидкотекучими и перекачиваемыми в виде концентратов при низких температурах, составляющих менее 10°C, более конкретно, менее 5°C, а особенно менее 0°C. Данные присадки должны сохранять свои эксплуатационные характеристики и физические свойства, такие как, в частности, текучесть, в течение продолжительного периода времени в диапазоне от нескольких дней до недель, даже при низких температурах хранения. Кроме того, они должны иметь широкий диапазон эффективности в различных нефтях.

Как было неожиданно обнаружено, полимерные композиции, получаемые посредством свободно-радикальной полимеризации смесей алкил(мет)акрилатов, являющихся производными линейных C₁₆-C₄₀ жирных спиртов, с одной стороны, и однократно разветвленных C₁₂-C₄₀ спиртов, несущих C₈-C₂₀ алкильный радикал в положении 2, с другой стороны, в присутствии сополимеров этилена и ненасыщенных сложных эфиров, приводят к превосходному понижению температуры застывания парафинсодержащих сырых нефтей и нефтяных остатков, а также различных других

продуктов, получаемых из сырых нефтей. Их концентраты в углеводородах являются текучими жидкостями даже при температурах менее 10°C, в большом числе случаев менее 5°C, а зачастую менее 0°C. Таким образом, они подходят для использования даже при низких температурах в отсутствие потребности в обогреваемых емкостных резервуарах и/или транспортирующих магистралях.

В настоящем изобретении раскрываются полимерные композиции, которые могут быть получены посредством свободно-радикальной полимеризации

A) 95-40% мас. алкил(мет)акрилата, включающего

Ai) 20-95% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов углерода в алкильном радикале, и

Aii) 5-80% мас. по меньшей мере одного (мет)акрилового сложного эфира C₈-C₂₂ спирта, несущего C₆-C₂₀ алкильный радикал в положении 2 по отношению к гидроксильной группе, в присутствии

B) 5-60% мас. по меньшей мере одного этиленового сополимера.

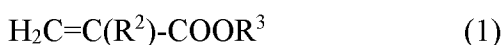
В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения полимерная композиция дополнительно содержит углеводороды в качестве растворителей/диспергаторов. В особенности предпочтительными растворителями/диспергаторами являются ароматические углеводороды.

В изобретении, кроме того, раскрывается способ получения полимерных композиций, в котором описанную смесь A и B полимеризуют, необязательно в присутствии растворителя, путем добавления свободно-радикального инициатора роста цепи.

В изобретении, кроме того, раскрывается применение описанных полимерных композиций, предпочтительно в виде раствора или дисперсии в углеводородах, для улучшения низкотемпературных свойств, например понижения температуры застывания и/или напряжения при пределе текучести, или же улучшения диспергирования парафинов в сырых нефтях, нефтяных остатках, а также нефтепродуктах на основе минеральных нефтей.

Формулировка «алкил(мет)акрилаты» во всех случаях охватывает сложные эфиры акриловой кислоты, а также метакриловой кислоты.

Предпочтительные мономеры Ai) описываются общей формулой (1)



где

R² представляет собой H или метильную группу, предпочтительно H, и

R³ представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 16 до 40

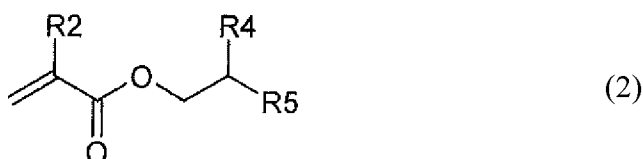
атомов углерода, предпочтительно от 18 до 36 атомов углерода, более предпочтительно от 18 до 30 атомов углерода, например от 18 до 26 атомов углерода.

Предпочтительные мономеры Ai) представляют собой сложные эфиры акриловой кислоты, где R² представляет собой атом водорода.

Примерами предпочтительных радикалов R³ являются 1-гексадецильный, 1-октадецильный, 1-нонадецильный, 1-эйкозильный, 1-генэйкозильный, 1-докозильный, 1-тетракозильный, 1-гексакозильный, 1-октакозильный и 1-триаконтильный радикал. Примерами предпочтительных мономеров Ai) являются гексадецилакрилат, октадецилакрилат, нонадецилакрилат, эйкозилакрилат, генэйкозилакрилат, докозилакрилат, тетракозилакрилат и гексакозилакрилат.

Особенное предпочтение отдается использованию смесей различных алкил(мет)акрилатов Ai). Например, можно использовать смеси, в которых R³ представляет собой C₁₆ и C₁₈ радикалы или представляет собой C₁₈, C₂₀ и C₂₂ радикалы. В одном предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один из используемых алкил(мет)акрилатов Ai) представляет собой 1-докозил(мет)акрилат, а в особенности 1-докозилакрилат, то есть R³ представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий 22 атома углерода. В другом в особенности предпочтительном варианте осуществления изобретения по меньшей мере 25% мас. используемых алкил(мет)акрилатов Ai) представляют собой 1-докозилакрилат. В выгодном случае можно использовать смеси, содержащие 1-октадецил(мет)акрилат, 1-эйкозил(мет)акрилат и 1-докозил(мет)акрилат. Такие смеси различных (мет)акрилатов могут быть получены, например, этерификацией соответствующих смесей жирных спиртов с акриловой кислотой или метакриловой кислотой. Некоторые из них также доступны на коммерческих условиях. Наряду с упомянутыми C₁₈/C₂₀/C₂₂ (мет)акрилатами они также могут включать и небольшие количества (мет)акрилатов, содержащих большее или меньшее количество атомов углерода, в качестве побочных продуктов. Например, такими смесями могут быть смеси, содержащие от 30% до 50% мас. 1-октадецил(мет)акрилата, от 10% до 20% мас. 1-эйкозил(мет)метакрилата и от 30% до 60% мас. 1-докозил(мет)акрилата. Особенное предпочтение отдается смесям вышеуказанных акрилатов.

Предпочтительные алкил(мет)акрилаты Aii) описываются общей формулой (2)



где

R^2 имеет уже данное выше определение, и

R^4 и R^5 независимо представляют собой насыщенный линейный алкильный радикал, содержащий от 6 до 20 атомов углерода, и суммарное количество атомов углерода в R^4 и R^5 находится в диапазоне от 16 до 40.

Предпочтительно алкил(мет)акрилаты Aii) являются производными C_8 - C_{22} спиртов, несущих алкильный радикал, имеющий от 6 до 20 атомов углерода, в положении 2 по отношению к гидроксильной группе. Спирты, предпочтительные для получения сложных эфиров формулы (2), содержат в совокупности от 18 до 36, а в особенности от 18 до 32, атомов углерода в том смысле, что суммарное количество атомов углерода в радикалах R^4 и R^5 предпочтительно находится в диапазоне от 16 до 34, а в особенности предпочтительно от 16 до 30. Предпочтительно алкильные радикалы R^4 и R^5 алкил(мет)акрилатов Aii) содержат различное количество атомов углерода. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления один из радикалов R^4 и R^5 содержит на четыре атома углерода больше, чем другой. Данные 2-алкил-1-алканола также называются спиртами Гербе. Особенное предпочтение отдается вышеупомянутым алкилакрилатам Aii).

Алкил(мет)акрилаты Aii) отличаются от алкил(мет)акрилатов Ai) и там, где это уместно, Aiii).

Алкил(мет)акрилаты A) включают от 20% до 95% мас., предпочтительно от 25% до 90% мас., а в особенности от 30% до 60% мас., например, от 20% до 90% мас., от 20% до 60% мас., от 25% до 95% мас., от 25% до 60% мас., от 30% до 95% мас. или от 30% до 90% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Ai). В дополнение к этому, они включают от 5% до 80% мас., более предпочтительно от 10% до 60% мас., а в особенности от 20% до 55% мас., например, от 5% до 60% мас., от 5% до 55% мас., от 10% до 80% мас., от 10% до 55% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Aii). В одном конкретном варианте осуществления количества алкил(мет)акрилата Ai) и алкил(мет)акрилата Aii) в сумме составляют 100%.

Алкил(мет)акрилаты A) необязательно могут включать от 0% до 40% мас., предпочтительно от 2% до 35% мас., а в особенности от 5% до 30% мас., например от 0% до 35% мас., от 0% до 30% мас., от 2% до 40% мас., от 2% до 30% мас., от 5% до 40% мас. или же от 5% до 35% мас., одного или нескольких дополнительных структурных элементарных звеньев, которые являются производными дополнительных этиленненасыщенных соединений Aiii).

Подходящие дополнительные этиленненасыщенные соединения Aiii) представляют

собой, например, этиленненасыщенные сложные эфиры общей формулы (3)



где

R^2 имеет уже данное определение, и

R^3 представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 1 до 11, предпочтительно от 2 до 10, а в особенности от 2 до 6, атомов углерода, представляет собой разветвленный алкильный радикал, содержащий от 4 до 17, предпочтительно от 4 до 16, а более предпочтительно от 4 до 15, атомов углерода, или представляет собой циклический алкильный радикал, содержащий от 5 до 20, предпочтительно от 6 до 12, а более предпочтительно от 6 до 10, атомов углерода.

Примеры линейных алкильных радикалов R^6 включают метильный, этильный, н-пропильный, н-бутильный, н-пентильный, н-гексильный, н-гептильный, н-октильный, н-нонильный, н-децильный и н-ундецильный радикалы, при этом предпочтение отдается н-пропильному, н-бутильному, н-пентильному, н-гексильному, н-гептильному, н-октильному, н-нонильному и н-децильному радикалам, особенное предпочтение - этильному, н-пропильному, н-бутильному, н-пентильному и н-гексильному радикалам, а наибольшее предпочтение - н-бутильным радикалам. Примерами подходящих алкил(мет)акрилатов, содержащих линейный алкильный радикал, являются этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, пентил(мет)акрилат и гексил(мет)акрилат.

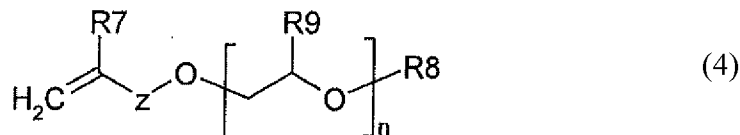
Разветвленные алкильные радикалы R^6 могут быть однократно или многократно разветвлены. Примеры разветвленных алкильных радикалов R^6 включают изобутильный, трет-бутильный, 2,2'-диметилпропильный, 2-этилгексильный, 2-пропилгептильный, изононильный, изодецильный, изотридецильный, изогептадецильный радикалы и алкильные радикалы, являющиеся производными олигомеров пропена, н-бутена и изобутена, такие как трипропильный, тетрапропильный, пентапропильный, трибутенильный и тетрабутенильный радикалы. Предпочтение отдается трет-бутильному, 2-этилгексильному, 2-пропилгептильному радикалам, а также тетрапропильному и трибутенильному радикалам. Примерами подходящих алкил(мет)акрилатов, содержащих разветвленный алкильный радикал, являются трет-бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, 2-пропилгептил(мет)акрилат, а также тетрапропил(мет)акрилат и трибутенил(мет)акрилат.

Циклические алкильные радикалы R^6 могут быть моноциклическими или полициклическими; предпочтительно они являются бициклическими. Они также могут быть замещены линейными и/или разветвленными алкильными радикалами. Примеры

циклических алкильных радикалов R^6 включают циклопентильный, циклогексильный, 4-метилциклогексильный, циклогептильный, бицикло[2.2.1]гептильный, бицикло[2.2.2]октильный или 2-(1,7,7-триметил)бицикло[2.2.1]гептильный радикалы. Примерами подходящих алкил(мет)акрилатов, содержащих циклический алкильный радикал, являются циклогексил(мет)акрилат и бицикло[2.2.1]гептил(мет)акрилат.

Дополнительными примерами этиленненасыщенных соединений Aiii) являются виниловые сложные эфиры карбоновых кислот, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, α -олефины, содержащие от 6 до 40 атомов углерода, винилароматические соединения, этиленненасыщенные дикарбоновые кислоты и их ангидриды и сложные эфиры, получаемые с использованием C_{10} - C_{30} жирных спиртов, акриловая кислота, метакриловая кислота, а в особенности этиленненасыщенные соединения, содержащие дополнительные функциональные группы, например гидроксиэтилакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксипропилакрилат, п-ацетоксистирол, бензилакрилат, винилметоксиацетат, диметиламиноэтилакрилат, перфторалкилакрилат, изомеры винилпиридина и их производные, N-винилпирролидон, а также (мет)акриламид и его производные, такие как N-алкил(мет)акриламиды, содержащие C_1 - C_{20} алкильные радикалы.

Также для использования в качестве дополнительных этиленненасыщенных соединений Aiii) подходят винил- и аллилполигликоли формулы (4)



в которой

R^7 представляет собой атом водорода или метил,

Z представляет собой C_1 - C_3 алкилен или одинарную связь между атомом углерода, связанным с R^7 , и атомом кислорода,

R^8 представляет собой атом водорода, C_1 - C_{30} алкил, циклоалкил, арил или $-C(O)-R^{10}$,

R^9 представляет собой атом водорода или C_1 - C_{20} алкил,

R^{10} представляет собой C_1 - C_{30} алкил, C_3 - C_{30} алкенил, циклоалкил или арил, и

n представляет собой число в диапазоне от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 30.

Термин «арил», если только не будет указано иное, соответствует моно- или бициклическому, карбоциклическому ароматическому радикалу.

Термин «циклоалкил», если только не будет указано иное, соответствует циклоалкильному радикалу, содержащему от 4 до 8 атомов углерода.

В соответствии с настоящим изобретением также можно использовать смеси из

множества различных этиленненасыщенных соединений Aiii). В случае использования смесей различных мономеров Aiii), их суммарное количество должно находиться в диапазоне, описанном выше для Aiii).

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения алкил(мет)акрилаты A) включают мономер Aiii). В случае присутствия в алкил(мет)акрилатах A) алкил(мет)акрилатов Aiii), индивидуальные алкил(мет)акрилаты Ai), Aii) и Aiii) могут присутствовать в пределах диапазонов количеств, предпочтительных в каждом случае.

В случае присутствия алкил(мет)акрилата Ai), алкил(мет)акрилаты A) будут включать предпочтительно от 20% до 93%, в частности, от 25% до 85%, а в особенности от 30% до 65% мас., например от 20% до 85% мас., от 20% до 65% мас., от 25% до 93% мас., от 20% до 65% мас., от 30% до 93% мас. или от 30% до 85% мас. Ai).

В случае присутствия алкил(мет)акрилата Aii), алкил(мет)акрилаты A) будут включать предпочтительно от 5% до 78%, в частности, от 10% до 65%, а в особенности от 15% до 55% мас., например, от 5% до 65% мас., от 5% до 55% мас., от 10% до 78% мас., от 10% до 55% мас., от 15% до 78% мас. или от 15% до 65% мас. Aii).

В присутствии алкил(мет)акрилата Aiii), алкил(мет)акрилаты A) включают предпочтительно от 2% до 40%, в частности, от 5% до 40%, а в особенности от 5% до 30% мас., например от 2% до 30% мас. Aiii).

В особенно предпочтительных вариантах осуществления алкил(мет)акрилаты A) включают

от 20% до 93% мас. Ai), от 5% до 78% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 20% до 93% мас. Ai), от 10% до 65% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 20% до 93% мас. Ai), от 15% до 55% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 25% до 85% мас. Ai), от 5% до 78% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 25% до 85% мас. Ai), от 10% до 65% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 25% до 85% мас. Ai), от 15% до 55% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 30% до 65% мас. Ai), от 5% до 78% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii),

от 30% до 65% мас. Ai), от 10% до 65% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii) и

от 30% до 65% мас. Ai), от 15% до 55% мас. Aii) и от 2% до 40% мас., в особенности от 5% до 40% мас., в частности от 5% до 30% мас. Aiii).

Подходящие сополимеры этилена и этиленненасыщенных сложных эфиров, простых эфиров или алкенов (B) являются в особенности теми сополимерами, которые включают, наряду с этиленом, от 4 до 18% мол., в частности, от 7 до 15% мол., а в особенности от 8 до 14% мол., например от 4 до 17% мол., от 4 до 14% мол., от 7 до 18% мол., от 7 до 14% мол., от 8 до 18% мол. или от 8 до 15% мол. по меньшей мере одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного эфира, алкилвинилового простого эфира и/или алкена. Предпочтительно сомономеры представляют собой виниловые сложные эфиры, акриловые сложные эфиры и/или метакриловые сложные эфиры. В случае включения в этиленовый сополимер двух (терполимер) и более, например трех (тетраполимер) или четырех (пентаполимер), различных сомономеров, вышеуказанные молярные уровни содержания сомономеров будут рассматриваться в расчете на суммарное количество уровней содержания всех сомономеров.

Виниловые сложные эфиры, предпочтительные для сополимеризации с этиленом, представляют собой соответствующие соединения формулы (6)



в которой

R^{11} представляет собой C_1 - C_{30} алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} алкил, в особенности C_6 - C_{12} алкил.

Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными. В одном предпочтительном варианте осуществления ими являются линейные алкильные радикалы, содержащие от 1 до 18 атомов углерода, например C_1 - C_{16} алкильные или C_1 - C_{12} алкильные радикалы. В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления R^{11} представляет собой разветвленный алкильный радикал, содержащий от 3 до 30 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 5 до 16 атомов углерода, например содержащий от 5 до 30 или от 3 до 16 атомов углерода. В особенности предпочтительные виниловые сложные эфиры являются производными вторичных, а в особенности третичных, карбоновых кислот, разветвление у которых находится в альфа-положении по отношению к карбонильной группе. В особенности предпочтительными в данном случае являются виниловые сложные эфиры третичных карбоновых кислот, которые также называются винилверсататами, которые содержат неоалкильные радикалы, содержащие от

5 до 11 атомов углерода, в особенности содержащие 8, 9 или 10 атомов углерода. В одном дополнительном варианте осуществления упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами.

Подходящие виниловые сложные эфиры включают винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилизобутират, винилгексаноат, винилгептаноат, винилоктаноат, винилпивалинат, винил-2-этилгексаноат, виниллауринат, винилстеарат и версатиковые сложные эфиры, такие как винилнеонаноат, винилнеодеканоат, винилнеоундеканоат. Один в особенности предпочтительный виниловый сложный эфир представляет собой винилацетат.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления этиленовые сополимеры В) включают винилацетат и по меньшей мере один дополнительный виниловый сложный эфир формулы 6, в которой R^{11} представляет собой C_4-C_{30} алкил, предпочтительно C_4-C_{16} алкил, в особенности C_6-C_{12} алкил, например C_4-C_{12} алкил. Предпочтительные дополнительные виниловые сложные эфиры являются описанными выше виниловыми сложными эфирами, характеризующимися указанным диапазоном длин цепей, например винилбутиратом, винилизобутиратом, винилгексаноатом, винилгептаноатом, винилоктаноатом, винилпивалинатом, винил-2-этилгексаноатом, виниллауринатом, винилстеаратом и версатиковыми сложными эфирами, такими как винилнеонаноат, винилнеодеканоат, винилнеоундеканоат.

Акриловые и метакриловые сложные эфиры, предпочтительные для сополимеризации с этиленом, представляют собой соответствующие соединения формулы (7)



в которой

R^{12} представляет собой атом водорода или метил, и

R^{13} представляет собой C_1-C_{30} алкил, предпочтительно C_4-C_{16} алкил, в особенности C_6-C_{12} алкил.

Алкильные радикалы R^{13} могут быть линейными или разветвленными. В одном предпочтительном варианте осуществления они являются линейными. В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления они имеют разветвление на атоме углерода, примыкающем к сложноэфирному фрагменту. Подходящие акриловые сложные эфиры включают, например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, н- и изобутил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, додецил(мет)акрилат, тетрадецил(мет)акрилат, гексадецил(мет)акрилат, октадецил(мет)акрилат и смеси из

данных сомономеров.

Алкилвиниловые простые эфиры, предпочтительные для сополимеризации с этиленом, представляют собой соединения формулы (8)



в которой

R^{14} представляет собой C_1 - C_{30} алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} алкил, в особенности C_6 - C_{12} алкил.

Алкильные радикалы R^{14} могут быть линейными или разветвленными. Примеры включают метилвиниловый простой эфир, этилвиниловый простой эфир, изобутилвиниловый простой эфир.

Алкены, предпочтительные для сополимеризации с этиленом, представляют собой мононенасыщенные углеводороды, содержащие от 3 до 30 атомов углерода, в частности, от 4 до 16 атомов углерода, а в особенности от 5 до 12, например содержащие от 3 до 16 или от 3 до 12 атомов углерода. Подходящие алкены включают пропен, бутен, изобутен, пентен, гексен, 4-метилпентен-1, гептен, октен, децен, диизобутилен, а также норборнен и его производные, такие как метилнорборнен и винилнорборнен. Особое предпочтение отдается пропену, 4-метилпентену-1 и диизобутилену.

Алкильные радикалы R^{11} , R^{13} и R^{14} могут содержать в незначительных количествах функциональные группы, такие как группы амина, амидо, нитро, циано, гидроксила, кето, карбонила, карбоксила, сложного эфира, сульфо и/или атомы галогена, например при том условии, что они значительно не ухудшают углеводородный характер упомянутых радикалов. Более предпочтительно алкильные радикалы R^{11} , R^{13} и R^{14} независимо содержат не более, чем одну из упомянутых функциональных групп. Однако, в одном в особенности предпочтительном варианте осуществления алкильные радикалы R^{11} , R^{13} и R^{14} не содержат каких-либо основных, а в особенности каких-либо азотсодержащих функциональных групп.

В особенности предпочтительные терполимеры включают, помимо этилена, от 3 до 15% мол., в частности от 5 до 13% мол., например от 3 до 13% мол. или от 3 до 15% мол. винилацетата и от 0,1 до 12% мол., в частности от 0,2 до 10% мол., а в особенности от 0,5 до 8% мол., например от 0,1 до 10% мол., от 0,1 до 8% мол., от 0,2 до 12% мол., от 0,2 до 8% мол., от 0,5 до 12% мол. или от 0,5 до 10% мол. по меньшей мере одного длинноцепочечного винилового сложного эфира, (мет)акрилового сложного эфира и/или алкена (термономера), где совокупное количество сомономера находится в диапазоне от 4 до 18% мол., предпочтительно от 7 до 15% мол., например от 4 до 17% мол., от 4 до 14% мол., от 7 до 18% мол., от 7 до 14% мол., от 8 до 18% мол. или от 8 до 15% мол. В

особенности предпочтительные термономеры представляют собой винил-2-этилгексаноат, винилнеонаноат, винилнеодеcanoат, 2-этилгексилакрилат, 2-пропилгептилакрилат и 4-метил-2-пропилгексилакрилат.

Дополнительные особенно предпочтительные сополимеры включают, наряду с этиленом, от 3 до 15% мол., в частности от 5 до 13% мол., например от 3 до 13% мол. или от 5 до 15% мол. виниловых сложных эфиров, от 0,1 до 6% мол., предпочтительно от 0,2 до 5% мол., например от 0,1 до 5% мол. или от 0,2 до 6% мол. по меньшей мере одного олефина, содержащего от 3 до 8 атомов углерода, такого как пропен, бутен, изобутен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен, норборнен и/или стирол.

Примеры подходящих терполимеров включают, наряду с этиленом, два различных виниловых сложных эфира, два различных алкил(мет)акрилата, один виниловый сложный эфир и один алкил(мет)акрилат, один виниловый сложный эфир и один олефин или один алкил(мет)акрилат и один олефин.

Среднечисленная молекулярная масса этиленовых сополимеров В) предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 100000, а в особенности от 250 до 20000, например от 100 до 20000 или от 250 до 100000 г/моль. Значения MFI₁₉₀ для этиленовых сополимеров В), измеренные в соответствии с документом DIN 53735 при 190°C и приложенной нагрузке 2,16 кг, предпочтительно находятся в диапазоне от 0,1 до 1200 г/10 мин, а в особенности от 1 до 900 г/мин, например от 0,1 до 900 г/10 мин или от 1 до 1200 г/10 мин. Степени разветвления, определенные с использованием спектроскопии ¹H ЯМР, предпочтительно находятся в диапазоне от 1 до 9 групп CH₃/100 групп CH₂, в частности от 2 до 6 групп CH₃/100 групп CH₂, например от 1 до 6 групп CH₃/100 групп CH₂ или от 2 до 9 групп CH₃/100 групп CH₂, которые не являются производными сомономеров.

Предпочтение отдается использованию смесей из двух и более вышеупомянутых этиленовых сополимеров. Более предпочтительно полимеры, составляющие основу смесей, различаются по меньшей мере одной характеристикой. Например, смеси могут включать различные сомомеры, различные уровни содержания сомономеров, молекулярные массы и/или степени разветвления. В предпочтительных смесях каждый отдельный этиленовый сополимер характеризуется массовой долей, составляющей по меньшей мере 5% мас. в расчете на совокупную массу В).

Сополимеры В) получают с использованием известных способов (в этой связи, см., например, публикацию Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 5^{oe} издание, том. А 21, стр. 305-413). Подходящие способы представляют собой полимеризацию в растворе, в суспензии и в газовой фазе и

полимеризацию в массе при высоком давлении. Предпочтение отдается использованию полимеризации в массе при высоком давлении, которую проводят при давлениях в диапазоне от 50 до 400 МПа, предпочтительно от 100 до 300 МПа, и температурах в диапазоне от 50 до 350°C, предпочтительно от 100 до 300°C. Реакцию сомономеров инициируют с использованием инициаторов, образующих свободные радикалы, (свободно-радикальных инициаторов роста цепи). Данный класс веществ включает, например, кислород гидроперекиси, пероксиды и азо-соединения, например гидроперекись кумола, трет-бутилгидроперекись, дилауроилпероксид, дибензоилпероксид, бис(2-этилгексил)пероксидкарбонат, трет-бутилпермалеинат, трет-бутилпербензоат, дикумилпероксид, трет-бутилкумилпероксид, ди(трет-бутил)пероксид, 2,2'-азобис(2-метилпропанонитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил). Инициаторы используют индивидуально или в смеси из двух и более веществ в количествах в диапазоне от 0,01 до 20% мас., предпочтительно от 0,05% до 10% мас., в расчете на смесь сомономеров.

Желательную молекулярную массу, обычно измеренную с использованием индекса текучести расплава MFI (190°C/2,16 кг) сополимеров В), для заданного состава смеси из сомономеров устанавливают путем варьирования параметров реакции по давлению и температуре и необязательно в результате добавления модераторов. Как это было установлено, подходящие для использования модераторы представляют собой водород, насыщенные или ненасыщенные углеводороды, например пропан и пропен, альдегид, например, пропионовый альдегид, n-масляный альдегид и изомасляный альдегид, кетоны, например ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и циклогексанон, или спирты, например бутанол. В зависимости от целевой вязкости модераторы используют в количествах, достигающих вплоть до 20% мас., предпочтительно находящихся в диапазоне от 0,05% до 10% мас. в расчете на смесь сомономеров.

Полимеризацию в массе при высоком давлении проводят в периодическом или непрерывном режимах в известных реакторах, работающих под высоким давлением, например автоклавах или трубчатых реакторах; как это было установлено, трубчатые реакторы особенно хорошо подходят для использования. В реакционной смеси могут присутствовать растворители, такие как алифатические углеводороды или смеси углеводородов, толуол или ксилол, хотя, как это было установлено, способ, не использующий растворители, особенно хорошо подходит для использования. В одном предпочтительном варианте осуществления полимеризации смесь сомономеров, инициатор и модератор, в случае использования такового, подают в трубчатый реактор через впускное отверстие в реактор и через одно или несколько боковых ответвлений. В

данном случае потоки сомономеров могут характеризоваться различными составами (ЕР-В-0 271 738).

Полимерные композиции по изобретению могут быть получены свободно-радикальной сополимеризацией мономеров А) в присутствии этиленовых сополимеров В). Проведение свободно-радикальных полимеризаций, в принципе, известно специалистам в соответствующей области техники.

Свободно-радикальная полимеризация может быть проведена, например, в виде полимеризации в массе путем проведения полимеризации смеси алкил(мет)акрилатов А) с этиленовым сополимером В) в результате добавления свободно-радикального инициатора роста цепи. Вследствие вязкости этиленовых сополимеров полимеризацию в массе предпочтительно проводят при температурах, больших, чем температура плавления этиленового сополимера В), например более 60°C, в особенности более 80°C, в частности в диапазоне от 90 до 150°C.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения полимерную композицию по изобретению получают с использованием свободно-радикальной полимеризации в растворе (растворной полимеризации). Растворителями, подходящими для использования в данных целях, в принципе являются все растворители, в которых мономеры А), сополимеры этилена-винилацетата В) и полученная полимерная композиция являются в достаточной степени растворимыми или по меньшей мере гомогенно диспергированными при температуре полимеризации, даже при желательной высокой концентрации. В дополнение к этому, они не должны вступать в какие-либо нежелательные реакции в ходе полимеризации. Подходящие растворители, сами по себе, особенно не должны быть полимеризуемыми и должны демонстрировать минимальный эффект модерирования/передачи кинетической цепи в выбранных условиях проведения полимеризации.

При полимеризации в растворе количество растворителя равно совокупному количеству А) и В) с кратностью обычно в диапазоне от 0,1 до 10 раз, предпочтительно от 0,5 до 5 раз. Более предпочтительно доля растворителя в совокупном количестве А), В) и растворителя и любых присутствующих дополнительных вспомогательных веществ находится в диапазоне от 35% до 80% мас., а в особенности от 40% до 70% мас., например от 35% до 70% мас. или от 40% до 80% мас.

Предпочтительно растворители, подходящие для использования при полимеризации в растворе, представляют собой углеводороды, предпочтительно алифатические, циклоалифатические и/или ароматические углеводороды, и их смеси. Примерами подходящих растворителей являются толуол, ксилол, высшие ароматические

соединения и высококипящие смеси ароматических соединений и/или изоалифатические растворители или смеси таких растворителей. При полимеризации в растворе получают готовую для использования полимерную композицию, содержащую растворитель, которая может быть непосредственно использована в качестве понизителя температуры застывания или же может использоваться после разбавления дополнительным растворителем в отсутствие потребности в дополнительных стадиях переработки после проведения полимеризации.

В одном предпочтительном варианте осуществления для полимеризации в растворе сначала получают раствор из используемых алкил(мет)акрилатов (Ai), Aii) и необязательно дополнительных мономеров Aiii) и сополимера В) в выбранном растворителе. Растворение осуществляют путем проведения интенсивного смешивания компонентов, например в результате перемешивания. Например, сначала могут быть растворены мономеры (А), а после этого в раствор может быть добавлен твердый сополимер этилена-винилового сложного эфира (В), либо сначала может быть растворен сополимер этилена-винилового сложного эфира (В), и могут быть добавлены мономеры (А). Растворение может быть ускорено путем увеличения температуры, например до величины в диапазоне приблизительно от 50 до 80°C.

В одном в особенности предпочтительном варианте осуществления раствор алкил(мет)акрилатов (Ai) и Aii) и необязательно дополнительных мономеров Aiii) в растворителе в соответствии с представленным выше описанием изобретения, который также подходит для использования при последующей полимеризации, получают путем этерификации (мет)акриловой кислоты с использованием спиртов, описываемых формулой R^3-OH и $R^4R^5CH-CH_2-OH$, в данном растворителе и путем использования раствора, полученного после смешивания с этиленовым сополимером В), для полимеризации. Этерификация может быть проведена с использованием способов, в принципе известных специалистам в соответствующей области техники. Сложноэфирные мономеры формулы (3) могут быть получены совместно с мономерами Ai) и Aii) и необязательно дополнительными мономерами Aiii) путем этерификации спирта формулы R^6-OH с использованием (мет)акриловой кислоты совместно со спиртами формул R^3-OH и $R^4R^5CH-CH_2-OH$. Также они могут быть получены отдельно, а после этого добавлены к полимеризационной смеси.

В одном дополнительном особенно предпочтительном варианте осуществления получение алкил(мет)акрилатов Ai) и Aii) и необязательно дополнительных мономеров Aiii) и их последующую полимеризацию в присутствии этиленового сополимера В) осуществляют в алифатических углеводороде или смеси углеводородов,

характеризующихся низким эффектом модерирования, например в изопарафиновом растворителе или смеси изопарафиновых растворителей, характеризующихся температурой начала кипения более 150°C , а в особенности более 180°C , и температурой вспышки по меньшей мере 60°C . Таким образом, транспортировка и хранение полимерных композиций упрощаются.

Свободно-радикальную полимеризацию проводят с использованием терморазлагающихся инициаторов для свободно-радикальной полимеризации. Даже несмотря на то, что обычно используется лишь один инициатор, было установлено, что в различных случаях для использования могут подходить смеси двух или более различных инициаторов, характеризующихся, например, различными временами полураспада. Предпочтение отдается выбору инициаторов, использующихся таким образом, чтобы они были бы растворимы в полимеризационной среде. Предпочтительные инициаторы полимеризации включают растворимые в масле пероксиды и азо-соединения, в частности соответствующие соединения, характеризующиеся 10-часовым временем полураспада при менее, чем 70°C , предпочтительно при менее, чем 50°C . Инициаторы, относящиеся к данному типу, в принципе, известны и доступны на коммерческих условиях. При расчете на мономеры А) их предпочтительно используют в количествах в диапазоне от 0,1% до 2,0% мас., например в количествах в диапазоне от 0,2% до 1,5% мас.

В дополнение к этому, известным, в принципе, образом могут быть добавлены регуляторы молекулярной массы. Примеры регуляторов включают спирты, такие как изопропанол, аллиловый спирт или бутен-2-ол, тиолы, такие как этантиол или додекантиол, или альдегиды, такие как кротоновый альдегид. Количество регуляторов молекулярной массы в общем случае находится в диапазоне от 1% до 4% мас., предпочтительно от 1,5% до 3% мас., в расчете на совокупное количество мономеров А).

Свободно-радикальную полимеризацию начинают известным, в принципе, образом путем нагрева реакционной смеси. Температура полимеризации должна быть больше, чем соответствующая 10-часовому времени полураспада инициатора, и в общем случае составляет по меньшей мере 50°C . Как это было установлено, одна особенно хорошо подходящая температура полимеризации находится в диапазоне от 50 до 120°C , в особенности от 55 до 100°C . В общем случае полимеризацию осуществляют известным, в принципе, образом в защитной газовой среде, например в атмосфере азота. Полимеризация в растворе может быть осуществлена с использованием первоначальной загрузки раствора исходных веществ в подходящую, предпочтительно перемешиваемую, реакционную емкость. При желании, к раствору добавляют один или несколько регуляторов молекулярной массы. После достижения желательной температуры

полимеризации к полимеризуемой смеси добавляют раствор инициатора. В данном случае можно весь инициатор добавлять в начале полимеризации, но предпочтение отдается добавлению инициатора в течение периода времени в диапазоне от 10 минут до 5 часов, предпочтительно от 30 минут до 2 часов. Добавление может осуществляться определенными порциями или непрерывно. После полного добавления инициатора в общем случае должен следовать период времени, в ходе которого происходит дальнейшая полимеризация. Он может длиться, например, от 0,5 до 5 часов.

Соотношение между мономерами А) и сополимерами этилена-винилового сложного эфира В) выбирают в соответствии с желательными свойствами синтезируемой полимерной композиции, где доля мономеров А) находится в диапазоне от 40% до 95% мас., предпочтительно от 50% до 90% мас., более предпочтительно от 60% до 80% мас., например от 40% до 90% мас., от 40% до 80% мас., от 50% до 95% мас., от 50% до 80% мас., от 60% до 95% мас. или от 60% до 90% мас., а количество этиленовых сополимеров В) находится в диапазоне от 5% до 60% мас., предпочтительно от 10% до 50% мас., более предпочтительно от 20% до 40% мас., например от 50% до 50% мас., от 5% до 40% мас., от 10% до 60% мас., от 10% до 40% мас., от 20% до 60% мас. или от 20% до 50% мас. в расчете в каждом случае на суммарное количество алкил(мет)акрилатов А) и сополимеров этилена-винилового сложного эфира В). В одном конкретном варианте осуществления количества А) и В) в сумме составляют 100% мас. Вышеуказанные количества А и В, которые приводят к получению композиции по изобретению, относятся к массе самих веществ, то есть в отсутствие растворителя.

Полимерные композиции по изобретению особенно хорошо подходят для использования с целью улучшения низкотемпературных свойств сырых нефтей и полученных из них парафинсодержащих продуктов, например средних дистиллятов, топочных мазутов, бункерных топлив и нефтяных остатков. Они оказывают особенно выгодное воздействие на сырые нефти и нефтяные остатки. Они модифицируют структуру парафинов, выпадающих в осадок при низких температурах, что понижает температуру застывания сырых нефтей, а также полученных из них продуктов. Для этого полимерные композиции по изобретению добавляют к обрабатываемой сырой нефти или к полученным из нее парафинсодержащим продуктам. Само собой разумеется, что полимеры по изобретению также могут быть использованы и для других целей.

Использование полимерных композиций в качестве присадки к минеральному маслу осуществляют путем добавления по меньшей мере одной из полимерных композиций к сырой нефти или к полученному из нее парафинсодержащему продукту. Обычно добавляемые количества находятся в диапазоне от 10 до 10000 ч./млн. (мас.),

предпочтительно от 50 до 2000 ч./млн. (мас.), например от 10 до 2000 ч./млн. (мас.) или от 50 до 10000 ч./млн. (мас.) от полимерной композиции.

Для использования изобретения полимерная композиция может применяться как таковая. В выгодном случае полимерные композиции по изобретению используются в виде концентратов в органических растворителях. Наряду с концентратом, получаемым непосредственно при полимеризации в растворе, полимерная композиция, после ее получения, также может быть разведена дополнительным растворителем. В этом случае полимерная композиция должна иметь гомогенно диспергированную, предпочтительно растворенную, форму. Подходящие растворители, в принципе, представляют собой все растворители, соответствующие данным требованиям. Можно также использовать смеси различных растворителей.

Предпочтительные растворители для получения концентратов полимерных композиций по изобретению, наряду с описанными выше растворителями, подходящими для использования при полимеризации в растворе, в особенности представляют собой алифатические, циклоалифатические и/или ароматические углеводороды и смеси углеводородов. В особенности предпочтительные растворители представляют собой растворители, характеризующиеся температурой вспышки, составляющей более 60°C, вследствие необходимости соблюдения меньшего количества ограничений во время транспортировки и хранения концентратов при использовании таких растворителей.

Подходящие растворители или смеси растворителей представляют собой, например, насыщенные алифатические углеводороды. Они могут быть либо парафиновыми, либо нафтеновыми, то есть насыщенными циклическими углеводородами. Предпочтение отдается высококипящим алифатическим углеводородам, характеризующимся температурой кипения по меньшей мере 175°C, и предпочтительно температурой вспышки более 60°C. Подходящие углеводороды, характеризующиеся температурой вспышки более 60°C, включают, например, н-ундекан (температура вспышки 60°C, температура кипения 196°C) или н-додекан (температура вспышки 71°C, температура кипения 216°C). Предпочтение отдается использованию смесей углеводородов технического сорта, например смесей парафиновых углеводородов, смесей парафиновых и нафтеновых углеводородов или смесей изопарафинов. Как это должно быть ясно специалистам в соответствующей области техники, смеси технического сорта также могут содержать и незначительные доли ароматических или ненасыщенных углеводородов. Уровень содержания ароматических и/или ненасыщенных углеводородов предпочтительно составляет менее, чем 20% мас., зачастую менее, чем 10% мас., а в некоторых случаях менее, чем 1% мас. Смеси насыщенных алифатических растворителей

технического сорта доступны на коммерческих условиях, например это могут быть смеси технического сорта из серии продуктов Shellsol® D, серии продуктов Isopar® или серии продуктов Exxsol® D. Подходящим для использования в качестве смеси алифатических углеводородов также является керосин.

Углеводороды, подходящие для использования при получении концентратов, также могут представлять собой ароматические растворители или смеси таких растворителей. В одном варианте осуществления изобретения они представляют собой высококипящие ароматические углеводороды, характеризующиеся температурой кипения по меньшей мере 175°C, а предпочтительно температурой вспышки более 60°C. Подходящие ароматические углеводороды, характеризующиеся температурой вспышки более 60°C, включают, например, алкилированные ароматические соединения и нафталин. Предпочтение отдается использованию смесей ароматических углеводородов технического сорта. Смеси ароматических углеводородов технического сорта доступны на коммерческих условиях, например это могут быть смеси технического сорта из серии продуктов Shellsol® A или серии продуктов Solvesso®.

Дополнительными примерами подходящих растворителей являются насыщенные алифатические углеводороды, насыщенные алифатические спирты и сложные эфиры, получаемые из насыщенных алифатических карбоновых кислот и насыщенных алифатических спиртов. Примеры подходящих спиртов включают алифатические спирты, содержащие по меньшей мере восемь атомов углерода, такие как 1-октанол, 2-этилгексанол, 1-деканол, 1-додеканол и изотридеканол. Примеры подходящих сложных эфиров включают сложные эфиры, получаемые из насыщенных жирных кислот, содержащих по меньшей мере восемь атомов углерода, и насыщенных алифатических спиртов, например метиллауринат или метилстеарат. Смеси различных алифатических сложных эфиров технического сорта доступны на коммерческих условиях. В одном дополнительном варианте осуществления изобретения можно использовать сложные эфиры алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, например диалкиловые сложные эфиры циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, такие как диизононилциклогексан-1,2-дикарбоксилат. Особенно предпочтительные растворители характеризуются температурой вспышки более 60°C.

Концентрация полимерной композиции в концентрате выбирается специалистами в соответствующей области техники в соответствии с желательными свойствами получаемой рецептуры. Предпочтительные концентраты характеризуются уровнем содержания полимерной композиции по изобретению в диапазоне от 20% до 60% мас., более предпочтительно от 25% до 50% мас., а в особенности от 25% до 40% мас.,

например от 20% до 50% мас., от 20% до 40% мас. или от 25% до 60% мас., в расчете на суммарное количество полимерной композиции и используемого растворителя. Составы, относящиеся к данному типу, характеризуются очень низкой собственной температурой застывания и, таким образом, более легким обращением при низких температурах хранения и транспортировки. Подходящие концентраты могут быть получены непосредственно с использованием вышеупомянутого способа полимеризации в растворе. Как это зачастую было установлено, для использования подходило проведение полимеризации без растворителя или проведение полимеризации в растворе при более высокой концентрации с последующим разбавлением дополнительным растворителем, предпочтительно с использованием описанных выше алифатических и/или ароматических углеводов. Также составлять рецептуру полимерных композиций по изобретению с дополнительными активными ингредиентами для достижения тех же или иных целей.

Разветвленные спирты Aii) придают на удивление низкие собственные температуры застывания полимерным композициям по изобретению, а в особенности их концентратам, без избыточного ухудшения эффективности в качестве понизителя температуры застывания, как это можно было ожидать в соответствии с документом WO 2010/003892. Это обеспечивает возможность их использования при низких температурах, например, как менее 10°C, зачастую менее 5°C, а в некоторых случаях менее 0°C, без нагрева емкостных резервуаров и/или технологических трубопроводов. Жидкие концентраты, характеризующиеся низкой вязкостью, также остаются гомогенными в течение продолжительных периодов времени, например в течение периодов времени от нескольких дней до нескольких недель, в том смысле, что не происходит каких-либо разделений фаз или гелеобразования, которые являются типичными для смесей поли(алкил(мет)акрилатов) и этиленовых сополимеров. Возможно, это может быть связано с по меньшей мере частичной прививкой алкил(мет)акрилатов Ai) и Aii) на этиленовый сополимер B).

Полимерные композиции по изобретению, а в особенности их концентраты в углеводородах, представляют собой жидкости, характеризующиеся низкой вязкостью, несмотря на высокий уровень содержания активных ингредиентов вплоть до 50% мас. Их вязкости при 20°C составляют менее 1 Па-сек. Их собственная температура застывания обычно составляет менее 10°C, зачастую даже менее 0°C, например менее -10°C. Таким образом, они могут быть использованы даже в неблагоприятных климатических условиях, например, в арктических регионах, а также в областях применения в морских условиях в отсутствие необходимости прибегать к дополнительным мерам предосторожности в отношении затвердевания присадок. Также возможно внутрискважинное применение без

предварительного разбавления присадок и без нагрева транспортирующих магистралей. Кроме того, они также демонстрируют превосходную долговременную стойкость к воздействию повышенных температур, составляющих более, чем 30°C, например более, чем 45°C, в том смысле, что суспензии по изобретению даже после хранения в течение нескольких недель, а в некоторых случаях нескольких месяцев, демонстрируют лишь пренебрежимо малые, если вообще какие-то, количества коагулята или выделившегося растворителя. Любые возникающие неоднородности могут быть дополнительно гомогенизированы снова путем простого их перемешивания.

Наряду с использованием полимерных композиций по изобретению, как таковых или в виде концентрата, их составы также могут быть получены с использованием дополнительных компонентов. Например, к рецептуре можно добавлять дополнительные диспергаторы парафинов, которые отличаются по своей химической природе от полимерных композиций по изобретению, которые стабилизируют образовавшиеся кристаллы парафинов и предотвращают их выпадение в осадок. Используемые диспергаторы парафинов могут представлять собой, например, алкилфенолы, алкилфенолоформальдегидные смолы и/или додецилбензолсульфоновую кислоту. В дополнение к этому, полимерные композиции по изобретению могут быть использованы совместно с диспергаторами асфальтенов, предотвращающими выпадение полициклических углеводов в осадок.

В заявленном объеме полимерные композиции характеризуются как низкой собственной температурой застывания, так и очень хорошим понижением температуры застывания парафинсодержащих минеральных масел. Этого нельзя было ожидать, в особенности с учетом положений документа WO 2010/003892, поскольку разветвленные спирты в данном документе не обнаруживают какой-либо эффективности в отношении рассматриваемой области применения.

Примеры

Получение полимеров

Полимерные композиции по изобретению, а также сравнительные примеры, получали в результате этерификации смеси линейного спирта и разветвленного спирта с использованием акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты в ксилоле при азеотропном удалении реакционной воды. Затем сополимер EVA растворяли в акрилате при добавлении дополнительного количества растворителя (ксилола) в целях получения раствора, в совокупности характеризующегося крепостью 60% мас. Следом за инертризацией с использованием азота следовала свободно-радикальная полимеризация с применением 2,2'-азобис-2-метилбутиронитрила (AMBN) при 80°C. В таблице 1

перечисляются материалы исходного сырья, использующиеся для получения различных полимерных композиций.

Таблица 1. Материалы исходного сырья, использующиеся для получения полимерных композиций

EVA 1	Сополимер этилена-винилацетата, включающий 72% мас. этилена и 28% мас. винилацетата; индекс текучести расплава MFI (при 190°C/2,16 кг) 8 г/10 мин
EVA 2	Сополимер этилена-винилацетата, включающий 81% мас. этилена и 19% мас. винилацетата; индекс текучести расплава MFI (при 190°C/2,16 кг) 12 г/10 мин
EVA 3	Терполимер, включающий 69% мас. этилена; 16% мас. винилацетата и 15% мас. 2-этилгексилакрилата; индекс текучести расплава MFI (при 190°C/2,16 кг) 32 г/10 мин
BA 1	Бегенилакрилат: смесь технического сорта из 39% мас. C ₁₈ -, 13% мас. C ₂₀ - и 48% мас. C ₂₂ - акрилатов, содержащих линейный алкильный радикал
BA 2	Бегенилакрилат: смесь технического сорта из 43% мас. C ₁₈ -, 11% мас. C ₂₀ - и 44% мас. C ₂₂ - акрилатов, содержащих линейный алкильный радикал
BA 3	Бегенилметакрилат: смесь технического сорта из 48% мас. C ₁₈ -, 9% мас. C ₂₀ - и 43% мас. C ₂₂ - акрилатов, содержащих линейный алкильный радикал
GA 1	2-додецилгексадецилакрилат
GA 2	2-октилдодецилакрилат
GA 3	2-тетрадецилоктадецилакрилат
tBA	трет-бутилакрилат
IDTA	Изотридецилакрилат
OA	Олеилакрилат
2-EHA	2-этилгексилакрилат

Пример 1. Получение сополимера бегенилакрилата и 2-додецилгексадецилакрилата (1:1) в присутствии полимера EVA 1

В полимеризационной емкости, снабженной тефлоновым перемешивающим устройством, змеевиковым конденсатором с рубашкой, термометром, трубкой для ввода газа и капельной воронкой, в 188 г ксилола при 90°C растворили 182,9 г бегенилакрилата (BA 1) и 237,7 г 2-додецилгексадецилакрилата (GA 1). При одновременном перемешивании добавляли 141,6 г сополимера этилена-винилацетата EVA 1 и дополнительное количество ксилола в 108,1 г вплоть до получения гомогенного раствора. При 70°C на протяжении 1 часа дозировали 1,78 г инициатора 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Pegohan AIVN), растворенного в 80,0 г ксилола. По истечении еще 4 часов времени реакции при 70°C смесь перемешивали при 90°C в течение еще одного часа для разрушения остатков инициатора.

Полученный раствор имел концентрацию 60% мас. полимерной композиции. Для оценки текучести продукт реакции разбавляли лигроиновым растворителем, представляющим собой высококипящую смесь ароматических углеводородов, характеризующуюся интервалом выкипания в диапазоне от 185 до 215°C, до уровня

содержания полимера 35% мас. и гомогенизировали при 90°C. При данном разбавлении определяли динамическую вязкость при 40°C в соответствии с документом DIN ISO 3219 и собственную температуру застывания продукта в соответствии с документом DIN ISO 3016. Установленные значения приведены в таблице 2.

Дополнительные примеры и сравнительные примеры выполняли в соответствии с тем же самым способом при использовании материалов исходного сырья и соотношений, перечисленных в таблице 2. Если не будет указано иное, проценты имеют в основе массовые части.

Таблица 2. Характеристики использующихся полимерных композиций

Полимер	EVA (B) [% мас.]	Суммарный акрилат [% мас.]	Акрилат, состав		Вязкость при 40°C [МПа·сек]	Температура застывания [°C]
			Линейные (Ai), [% мол.]	2-разветвленные (Aii), [% мол.]		
P1	25% EVA1	75%	50% BA 1	50% GA1	167	-9
P2	25% EVA1	75%	70% BA 1	30% GA1	207	6
P3	25% EVA1	75%	90% BA 1	10% GA1	288	21
P4	25% EVA1	75%	25% BA 1	75% GA1	131	-27
P5	25% EVA1	75%	50% BA 1	50% GA2	172	-6
P6	25% EVA1	75%	50% BA 1	50% GA3	161	-3
P7	25% EVA1	75%	50% BA 1	25% GA1	169	-6
P8	25% EVA1	75%	50% BA 1	25% GA1	167	-3
P9	25% EVA1	75%	45% BA 1	25% GA1	158	-9
P10	25% EVA1	75%	50% BA 1	25% GA1	145	-3
P11	20% EVA1	80%	45% BA 1	25% GA1	125	-6
P12	25% EVA1	75%	34% BA 2	33% GA1	99	-18
P13	25% EVA1	75%	50% BA 2	25% GA1	124	-6
P14	25% EVA1	75%	50% BA 2	25% GA1	112	-6
P15	25% EVA1	75%	45% BA 2	25% GA1	227	-9
P16	35% EVA1	65%	50% BA 2	25% GA1	391	0
P17	25% EVA1	75%	45% BA 2	25% GA1	187	-12
P18	25% EVA1	75%	50% BA 2	50% GA1	157	-9
P19	25% EVA1	75%	50% BA 3	50% GA3	620	-12
P20	25% EVA2	75%	50% BA 1	50% GA1	234	-3
P21	20% EVA3	80%	50% BA 3	50% GA3	187	-9
Сравн. пример 1	25% EVA1	75%	100% BA 1	-	206	24
Сравн. пример 2	25% EVA1	80%	100% BA 2	-	132	27
Сравн. пример 3	25% EVA1	75%	50% BA 1	-	106	-6
Сравн. пример 4	20% EVA1	80%	45% BA 1	-	118	-12
Сравн. пример 5	25% EVA1	75%	70% BA 1	-	232	12
Сравн. пример 6	25% EVA1	75%	70% BA 1	-	666	0
Сравн. пример 7	25% EVA1	75%	-	100% GA1	94	-39

Для определения эффективности полимерных композиций их добавляли к сырым нефтям или нефтяным остаткам и определяли достигаемое в результате понижение температуры застывания нефти (температура застывания в соответствии с документом ASTM D97). Нефти для испытаний O1, O2 и O4 являются сырыми нефтями Западноафриканского происхождения, а нефть O3 являлась сырой нефтью Североафриканского происхождения. Нефть для испытаний 5 представляла собой остаток

от перегонки сырой нефти. Характеристики используемых сырых нефтей приведены в таблице 3. Определение состава нефтей проводили с использованием анализа SARA в соответствии с документом IP 469-01. Этот анализ включает определение долей в сырых нефтях насыщенных углеводородов (S), ароматических соединений (A), смол (R) и асфальтенов (A). Температуру начала кристаллизации парафина (ТНКП) определяли с использованием динамической дифференциальной калориметрии (ДСК). Начальную температуру измерений выбирали таким образом, чтобы она была по меньшей мере на 10°C больше, чем температура ТНКП. Образцы охлаждали со скоростью охлаждения - 2,5°K/мин. Начало экзотермической кристаллизации парафина демонстрирует температура ТНКП. Понижения температур застывания, достигаемые в сырых нефтях О1-О4, продемонстрированы в таблицах 4-7.

Таблица 3. Характеристики нефтей для испытаний от О1 до О5

Нефть для испытаний	Температура застывания (холостой образец), [°C]	Анализ SARA				ТНКП, [°C]
		Насыщ. [%]	Аромат. [%]	Смол. [%]	Асфальт. [%]	
О1	15	53	22	24	1	30
О2	15	50	24	25	1	24
О3	30	71	18	5	6	36
О4	12	60	29	10	1	20
О5	18	29	50	13	8	16

Таблица 4. Понижение температуры застывания нефти для испытаний О1; температура Т3 для холостого образца +15°C

Пример	Полимер	100 ч./млн.
1	P1	- 3
2	P2	- 6
3	P3	- 6
4	P4	9
5	P5	0
6	P6	- 6
7	P7	0
8	P8	- 3
9	P9	- 3
10	P10	- 3
11	P11	6
12	P12	9
13	P13	6
14	P14	0
15	P15	0
16	P16	- 3
17	P17	0
18	P18	0
19	P19	- 6
20 (C)	Сравнительный пример 1	- 6
21 (C)	Сравнительный пример 2	- 3
22 (C)	Сравнительный пример 3	6
23 (C)	Сравнительный пример 4	6
24 (C)	Сравнительный пример 5	0

25 (С)	Сравнительный пример 6	- 6
26 (С)	Сравнительный пример 7	15

Таблица 5. Понижение температуры застывания нефти для испытаний О2; температура ТЗ для холостого образца +15°С

Пример	Полимер	100 ч./млн.
27	P1	- 15
28	P2	- 18
29	P3	- 12
30	P4	- 6
31	P5	- 15
32	P6	- 15
33	P9	- 18
34	P13	- 15
35	P14	- 12
36	P15	- 12
37	P16	- 21
38	P17	- 15
39	P18	- 18
40	P19	- 18
41	P20	- 18
42 (С)	Сравнительный пример 1	- 24
43 (С)	Сравнительный пример 2	- 21
44 (С)	Сравнительный пример 6	- 21

Таблица 6. Понижение температуры застывания нефти для испытаний О3; температура ТЗ для холостого образца +30°С

Пример	Полимер	1000 ч./млн.
45	P1	15
46	P5	12
47	P8	18
48	P11	15
49	P12	15
50	P13	18
51	P14	12
52	P18	12
53	P20	18
54 (С)	Сравнительный пример 1	15
55 (С)	Сравнительный пример 2	9
56 (С)	Сравнительный пример 3	21
57 (С)	Сравнительный пример 7	27

Таблица 7. Понижение температуры застывания нефти для испытаний О4; температура ТЗ для холостого образца +12°С

Пример	Полимер	100 ч./млн.	200 ч./млн.
58	P1	3	- 6
59	P2	0	- 12
60	P3	- 3	- 15
61	P4	9	3
62	P5	6	0
63	P6	0	- 12
64	P10	0	- 12
65	P13	- 9	- 12
66	P15	3	- 6
67	P16	- 3	- 9
68	P17	9	3
69	P18	9	0
70	P19	6	- 6
71	P21	3	- 9
72 (С)	Сравнительный пример 1	- 9	- 15
73 (С)	Сравнительный пример 2	- 6	- 15
74 (С)	Сравнительный пример 3	9	6
75 (С)	Сравнительный пример 5	3	- 3
76 (С)	Сравнительный пример 6	6	- 3
77 (С)	Сравнительный пример 7	9	9

Таблица 8. Понижение температуры застывания нефтяных остатков на нефтеперерабатывающем предприятии О5; температура ТЗ для холостого образца +18°С

Пример	Полимер	1500 ч./млн.
78	P1	- 9
79	P2	0
80	P3	- 3
81	P4	3
82	P5	- 6
83	P6	0
84	P7	6
85	P8	3
86	P9	- 9
87	P11	- 3
88	P12	3
89	P14	- 6
90	P15	- 6
91	P16	9
92	P17	- 9
93	P18	- 12
94	P21	- 9
95 (С)	Сравнительный пример 1	- 3
96 (С)	Сравнительный пример 2	- 6
97 (С)	Сравнительный пример 4	- 3

Для оценки текучести концентратов новых полимерных композиций во время продолжительного хранения при низких температурах полимерные композиции растворяли при 50°С в лигроиновом растворителе (высококипящей смеси ароматических соединений, характеризующейся интервалом выкипания в диапазоне 185-215°С) при

уровне содержания полимера 35% мас. и оставляли постепенно охлаждаться до комнатной температуры. После хранения 100 мл образца при комнатной температуре в течение 15 часов текучесть подвергали испытанию по аналогии с документом ASTM D79 путем наклона емкости с образцом. Перемещение поверхности при наклоне колбы с образцом продемонстрировало, что образец был текучей жидкостью, что регистрировалось под обозначением «ОК»; присутствие гелевых структур дополнительно регистрировали обозначением «гель». После этого продукты хранили при 0°C в камере с контролируемой атмосферой. Первую оценку текучести проводили после хранения при 0°C в течение 6 часов: оценку долговременных текучести/перекачиваемости проводили после хранения при 0°C в течение еще 10 дней с использованием тех же принципов испытания и оценки. При оценке текучести дополнительно проводили испытания на возможные гелеобразование/негомогенность.

Таблица 9. Оценка стабильности свойств при хранении и текучести

Пример	Полимер	Текучесть при комнатной температуре	Текучесть при 0°C, хранение в течение 6 часов	Текучесть при 0°C, хранение в течение 10 дней
98	P1	ОК	ОК	ОК
99	P2	ОК	Твердое вещество	Твердое вещество
100	P3	ОК	Твердое вещество	Твердое вещество
101	P4	ОК	ОК	ОК
102	P5	ОК	ОК	ОК
103	P5	ОК	ОК	ОК
104	P6	ОК	ОК	ОК
105	P7	ОК	ОК	ОК
106	P8	ОК	ОК	ОК
107	P9	ОК	ОК	ОК
108	P10	ОК	ОК	ОК
109	P11	ОК	ОК	ОК
110	P19	ОК	ОК	ОК
111	P20	ОК	ОК	ОК
112	P21	ОК	ОК	ОК
113 (C)	Сравнительный пример 1	Жидкотекучее вещество/гель	Твердое вещество	Твердое вещество
114 (C)	Сравнительный пример 2	Твердое вещество	Твердое вещество	Твердое вещество
115 (C)	Сравнительный пример 3	ОК	ОК	Вязкое вещество/гель
116 (C)	Сравнительный пример 4	ОК	Твердое вещество	Твердое вещество
117 (C)	Сравнительный пример 5	ОК	Твердое вещество	Твердое вещество
118 (C)	Сравнительный пример 6	ОК	Вязкое вещество/гель	Твердое вещество

Присадки по изобретению в форме концентратов характеризуются очень хорошей текучестью при низких температурах и одновременно превосходной эффективностью в отношении температуры застывания сырых нефтей. Короткоцепочечные или

разветвленные алкилакрилаты из документа WO 2014/095412, которые были предложены в аналогичном контексте, лишь в малой степени понижают температуру застывания присадок, но неспособны к совместную кристаллизации с парафинами, выпадающими в осадок из нефти, в которую вводят присадку, что в большей степени ослабляет эффективность присадок.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерная композиция, которая может быть получена посредством свободно-радикальной полимеризации

A) 95-40% мас. алкил(мет)акрилата, включающего

Ai) 20-95% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов углерода в алкильном радикале, и

Aii) 5-80% мас. по меньшей мере одного (мет)акрилового сложного эфира C₈-C₂₂ спирта, несущего C₆-C₂₀ алкильный радикал в положении 2 по отношению к гидроксильной группе, в присутствии

B) 5-60% мас. этиленового сополимера.

2. Полимерная композиция по п. 1, в которой алкил(мет)акрилаты Ai) описываются общей формулой (1)

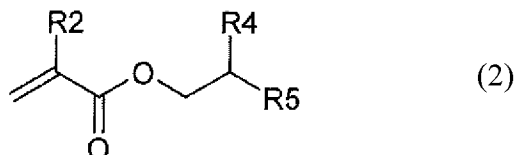


где

R² представляет собой атом водорода или метильную группу,

R³ представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 16 до 40 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 18 до 36 атомов углерода.

3. Полимерная композиция по п. 1 и/или 2, в которой алкил(мет)акрилаты Aii) описываются общей формулой (2)



где

R² представляет собой атом водорода или метильную группу,

R⁴ и R⁵ независимо представляют собой насыщенный линейный алкильный радикал, содержащий от 6 до 20 атомов углерода, и суммарное количество атомов углерода в R⁴ и R⁵ находится в диапазоне от 16 до 40.

4. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-3, в которой алкил(мет)акрилат A) включает от 25% до 90% мас., предпочтительно от 30% до 60% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Ai) в расчете на совокупную массу A).

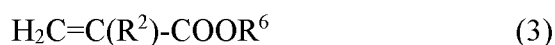
5. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-4, в которой алкил(мет)акрилат A) включает от 10% до 60% мас., предпочтительно от 20% до 55% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Aii) в расчете на совокупную массу A).

6. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-5, в которой

алкил(мет)акрилат А) включает вплоть до 40% мас. одного или нескольких дополнительных мономеров Аiii).

7. Полимерная композиция по п. 6, в которой дополнительные мономеры Аiii) выбраны из виниловых сложных эфиров карбоновых кислот, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, α -олефинов, содержащих от 6 до 40 атомов углерода, винилароматических соединений, этиленненасыщенных дикарбоновых кислот и их ангидридов и сложных эфиров с C_{10} - C_{30} жирными спиртами, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, этиленненасыщенных соединений, содержащих дополнительные функциональные группы, и винил- и аллилполигликолей.

8. Полимерная композиция по п. 6, в которой дополнительные мономеры Аiii) описываются формулой (3)

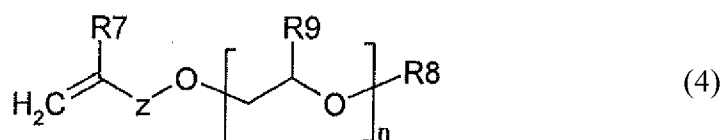


где

R^2 представляет собой атом водорода или метильную группу,

R^3 представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 1 до 11 атомов углерода, разветвленный алкильный радикал, содержащий от 4 до 17 атомов углерода, или представляет собой циклический алкильный радикал, содержащий от 5 до 20 атомов углерода.

9. Полимерная композиция по п. 6, в которой дополнительные мономеры Аiii) представляют собой винил- или аллилполигликоли формулы (4)



в которой

R^7 представляет собой атом водорода или метил,

Z представляет собой C_1 - C_3 алкилен или одинарную связь между атомом углерода, связанным с R^7 , и атомом кислорода,

R^8 представляет собой атом водорода, C_1 - C_{30} алкил, циклоалкил, арил или $-C(O)-R^{10}$,

R^9 представляет собой атом водорода или C_1 - C_{20} алкил,

R^{10} представляет собой C_1 - C_{30} алкил, C_3 - C_{30} алкенил, циклоалкил или арил, и

n представляет собой число в диапазоне от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 30.

10. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-9, в которой этиленовый сополимер включает, наряду с этиленом, от 4 до 18% мол. по меньшей мере

одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного эфира, алкилвинилового простого эфира и/или алкена.

11. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-10, в которой этиленовый сополимер является сополимером этилена и винилового сложного эфира C_1-C_{24} карбоновой кислоты, C_1-C_{22} алкил(мет)акрилата и/или C_3-C_{24} олефина.

12. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-11, в которой этиленовый сополимер является сополимером этилена и по меньшей мере одного винилового сложного эфира формулы (6)

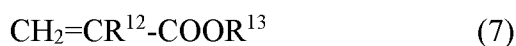


в которой

R^{11} представляет собой C_1-C_{30} алкил, предпочтительно C_4-C_{16} алкил, в особенности C_6-C_{12} алкил.

13. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-12, в которой этиленовый сополимер включает винилацетат в качестве сомономера.

14. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-13, в которой этиленовый сополимер является сополимером этилена и по меньшей мере одного акрилового или метакрилового сложного эфира формулы (7)



в которой

R^{12} представляет собой атом водорода или метил, и

R^{13} представляет собой C_1-C_{30} алкил, предпочтительно C_4-C_{16} алкил, в особенности C_6-C_{12} алкил.

15. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-14, в которой этиленовый сополимер характеризуется значением MFI190, измеренным в соответствии с документом DIN 53735 при $190^\circ C$ и приложенной нагрузке 2,16 кг, в диапазоне от 0,1 до 1200 г/10 мин, а предпочтительно от 1 до 900 г/мин.

16. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-15, которая может быть получена свободно-радикальной полимеризацией А и В в присутствии растворителя, где его доля в совокупном количестве А, В и растворителя и любых дополнительных вспомогательных веществ находится в диапазоне от 35% до 80% мас.

17. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 6-16, в которой алкил(мет)акрилаты А) включают от 20% до 93%, в частности от 25% до 85%, а в особенности от 30% до 65% мас. мономеров А_i).

18. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 6-17, в которой алкил(мет)акрилаты А) включают от 5% до 78%, в частности от 10% до 65%, а в

особенности от 15% до 55% мас. мономеров Aii).

19. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 6-18, в которой алкил(мет)акрилаты А) включают от 2% до 40%, в частности от 5% до 40%, а в особенности от 5% до 30% мас. мономеров Aiii).

20. Способ получения полимерных композиций по одному или нескольким из пп. 1-19, в котором смесь из

А) 95-40% мас. алкил(мет)акрилата (А), включающего

Ai) 20-95% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов углерода в алкильном радикале, и

Aii) 5-80% мас. по меньшей мере одного (мет)акрилового сложного эфира C₈-C₂₂ спирта, несущего C₆-C₂₀ алкильный радикал в положении 2 по отношению к гидроксильной группе, в присутствии

В) 5-60% мас. этиленового сополимера,

сополимеризуют путем добавления свободно-радикального инициатора роста цепи.

21. Способ по п. 20, в котором полимеризацию проводят в присутствии количества растворителя, соответствующего количеству А) и В) с кратностью в диапазоне от 0,1 до 10 раз.

22. Способ по п. 20 и/или 21, в котором растворитель представляет собой алифатический углеводород или смесь алифатических углеводородов, характеризующиеся температурой вспышки по меньшей мере 60°C.

23. Концентрат, содержащий от 10 до 80% мас. полимерной композиции по одному или нескольким из пп. 1-19 и от 90 до 20% мас. органического растворителя.

24. Концентрат по п. 23, в котором органический растворитель представляет собой смесь алифатических и ароматических углеводородов.

25. Концентрат по п. 23 и/или 24, в котором органический растворитель содержит по меньшей мере 20% мас. ароматических углеводородов.

26. Концентрат по одному или нескольким из пп. 23-25, содержащий, в дополнение к полимерной композиции, диспергатор парафинов и/или диспергатор асфальтенов.

27. Применение полимерных композиций или концентратов по одному или нескольким из пп. 1-19 и 23-26 для улучшения низкотемпературных свойств парафинсодержащих минеральных масел, выбираемых из сырых нефтей, нефтяных остатков и продуктов от перегонки минерального масла.

28. Применение по п. 27, в котором парафинсодержащее минеральное масло представляет собой сырую нефть.

29. Применение по п. 27 и/или 28, в котором к парафинсодержащему

минеральному маслу добавляют от 10 до 10000 ч./млн. (мас.) полимерной композиции по одному или нескольким из пп. 1-19.

ИЗМЕНЕННАЯ ПО СТАТЬЕ 34 РСТ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ, ПРЕДЛОЖЕННАЯ
ЗАЯВИТЕЛЕМ К РАССМОТРЕНИЮ

1. Полимерная композиция, которая может быть получена посредством свободно-радикальной полимеризации

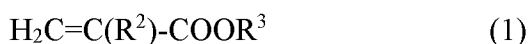
A) 95-40% мас. алкил(мет)акрилата, включающего

Ai) 20-95% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов углерода в алкильном радикале, и

Aii) 5-80% мас. по меньшей мере одного (мет)акрилового сложного эфира C₈-C₂₂ спирта, несущего C₆-C₂₀ алкильный радикал в положении 2 по отношению к гидроксильной группе, где Ai) и Aii) отличаются друг от друга, в присутствии

B) 5-60% мас. этиленового сополимера.

2. Полимерная композиция по п. 1, в которой алкил(мет)акрилаты Ai) описываются общей формулой (1)

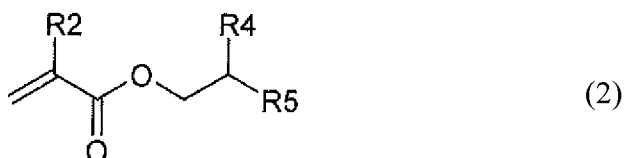


где

R² представляет собой атом водорода или метильную группу,

R³ представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 16 до 40 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 18 до 36 атомов углерода.

3. Полимерная композиция по п. 1 и/или 2, в которой алкил(мет)акрилаты Aii) описываются общей формулой (2)



где

R² представляет собой атом водорода или метильную группу,

R⁴ и R⁵ независимо представляют собой насыщенный линейный алкильный радикал, содержащий от 6 до 20 атомов углерода, и суммарное количество атомов углерода в R⁴ и R⁵ находится в диапазоне от 16 до 40.

4. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-3, в которой алкил(мет)акрилат A) включает от 25% до 90% мас., предпочтительно от 30% до 60% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Ai) в расчете на совокупную массу A).

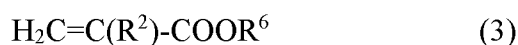
5. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-4, в которой алкил(мет)акрилат A) включает от 10% до 60% мас., предпочтительно от 20% до 55% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Aii) в расчете на совокупную массу A).

6. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-5, в которой

алкил(мет)акрилат А) включает вплоть до 40% мас. одного или нескольких дополнительных мономеров Аiii).

7. Полимерная композиция по п. 6, в которой дополнительные мономеры Аiii) выбраны из виниловых сложных эфиров карбоновых кислот, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, α -олефинов, содержащих от 6 до 40 атомов углерода, винилароматических соединений, этиленненасыщенных дикарбоновых кислот и их ангидридов и сложных эфиров с C_{10} - C_{30} жирными спиртами, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, этиленненасыщенных соединений, содержащих дополнительные функциональные группы, и винил- и аллилполигликолей.

8. Полимерная композиция по п. 6, в которой дополнительные мономеры Аiii) описываются формулой (3)

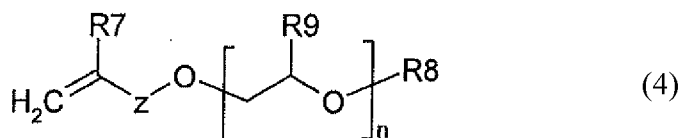


где

R^2 представляет собой атом водорода или метильную группу,

R^3 представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 1 до 11 атомов углерода, разветвленный алкильный радикал, содержащий от 4 до 17 атомов углерода, или циклический алкильный радикал, содержащий от 5 до 20 атомов углерода.

9. Полимерная композиция по п. 6, в которой дополнительные мономеры Аiii) представляют собой винил- или аллилполигликоли формулы (4)



в которой

R^7 представляет собой атом водорода или метил,

Z представляет собой C_1 - C_3 алкилен или одинарную связь между атомом углерода, связанным с R^7 , и атомом кислорода,

R^8 представляет собой атом водорода, C_1 - C_{30} алкил, циклоалкил, арил или $-C(O)-R^{10}$,

R^9 представляет собой атом водорода или C_1 - C_{20} алкил,

R^{10} представляет собой C_1 - C_{30} алкил, C_3 - C_{30} алкенил, циклоалкил или арил, и

n представляет собой число в диапазоне от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 30.

10. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-9, в которой этиленовый сополимер включает, наряду с этиленом, от 4 до 18% мол. по меньшей мере одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного

эфира, алкилвинилового простого эфира и/или алкена.

11. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-10, в которой этиленовый сополимер является сополимером этилена и винилового сложного эфира C_1-C_{24} карбоновой кислоты, C_1-C_{22} алкил(мет)акрилата и/или C_3-C_{24} олефина.

12. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-11, в которой этиленовый сополимер является сополимером этилена и по меньшей мере одного винилового сложного эфира формулы (6)



в которой

R^{11} представляет собой C_1-C_{30} алкил, предпочтительно C_4-C_{16} алкил, в особенности C_6-C_{12} алкил.

13. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-12, в которой этиленовый сополимер включает винилацетат в качестве сомономера.

14. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-13, в которой этиленовый сополимер является сополимером этилена и по меньшей мере одного акрилового или метакрилового сложного эфира формулы (7)



в которой

R^{12} представляет собой атом водорода или метил, и

R^{13} представляет собой C_1-C_{30} алкил, предпочтительно C_4-C_{16} алкил, в особенности C_6-C_{12} алкил.

15. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-14, в которой этиленовый сополимер характеризуется значением MFI190, измеренным в соответствии с документом DIN 53735 при $190^\circ C$ и приложенной нагрузке 2,16 кг, в диапазоне от 0,1 до 1200 г/10 мин, а предпочтительно от 1 до 900 г/мин.

16. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 1-15, которая может быть получена свободно-радикальной полимеризацией А и В в присутствии растворителя, где его доля в совокупном количестве А, В и растворителя и любых дополнительных вспомогательных веществ находится в диапазоне от 35% до 80% мас.

17. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 6-16, в которой алкил(мет)акрилаты А) включают от 20% до 93%, в частности от 25% до 85%, а в особенности от 30% до 65% мас. мономеров Аi).

18. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 6-17, в которой алкил(мет)акрилаты А) включают от 5% до 78%, в частности от 10% до 65%, а в особенности от 15% до 55% мас. мономеров Аii).

19. Полимерная композиция по одному или нескольким из пп. 6-18, в которой алкил(мет)акрилаты А) включают от 2% до 40%, в частности от 5% до 40%, а в особенности от 5% до 30% мас. мономеров Аiii).

20. Способ получения полимерных композиций по одному или нескольким из пп. 1-19, в котором смесь из

А) 95-40% мас. алкил(мет)акрилата (А), включающего

Аi) 20-95% мас. по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов углерода в алкильном радикале, и

Аii) 5-80% мас. по меньшей мере одного (мет)акрилового сложного эфира C_8-C_{22} спирта, несущего C_6-C_{20} алкильный радикал в положении 2 по отношению к гидроксильной группе, где Аi) и Аii) отличаются друг от друга, в присутствии

В) 5-60% мас. этиленового сополимера,

сополимеризуют путем добавления свободно-радикального инициатора роста цепи.

21. Способ по п. 20, в котором полимеризацию проводят в присутствии количества растворителя, соответствующего количеству А) и В) с кратностью в диапазоне от 0,1 до 10 раз.

22. Способ по п. 20 и/или 21, в котором растворитель представляет собой алифатический углеводород или смесь алифатических углеводородов, характеризующиеся температурой вспышки по меньшей мере $60^{\circ}C$.

23. Концентрат, содержащий от 10 до 80% мас. полимерной композиции по одному или нескольким из пп. 1-19 и от 90 до 20% мас. органического растворителя.

24. Концентрат по п. 23, в котором органический растворитель представляет собой смесь алифатических и ароматических углеводородов.

25. Концентрат по п. 23 и/или 24, в котором органический растворитель содержит по меньшей мере 20% мас. ароматических углеводородов.

26. Концентрат по одному или нескольким из пп. 23-25, содержащий, в дополнение к полимерной композиции, диспергатор парафинов и/или диспергатор асфальтенов.

27. Применение полимерных композиций или концентратов по одному или нескольким из пп. 1-19 и 23-26 для улучшения низкотемпературных свойств парафинсодержащих минеральных масел, выбираемых из сырых нефтей, нефтяных остатков и продуктов от перегонки минерального масла.

28. Применение по п. 27, в котором парафинсодержащее минеральное масло представляет собой сырую нефть.

29. Применение по п. 27 и/или 28, в котором к парафинсодержащему минеральному маслу добавляют от 10 до 10000 ч./млн. (мас.) полимерной композиции по

одному или нескольким из пп. 1-19.