

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035184**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.12

(21) Номер заявки
201891271

(22) Дата подачи заявки
2016.11.17

(51) Int. Cl. *C10L 1/196* (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)

(54) **СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ α -ОЛЕФИНЫ И ОЛЕФИНОВЫЕ ЭФИРЫ ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОНИЗИТЕЛЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ ДЛЯ НЕОЧИЩЕННОЙ НЕФТИ, МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ И ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ ПРОДУКТОВ**

(31) **15196769.2**

(32) **2015.11.27**

(33) **EP**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2016/077935**

(87) **WO 2017/089212 2017.06.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

**Гарсия Кастро Иветт (DE), Гумлих
Кай (AE), Френцель Штефан, Хойкен
Мария, Конрад Рувен, Нойбекер
Карин, Борес Едвард, Бланац Адам
(DE)**

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(56) US-A1-2011190182
EP-A2-0075217
EP-A1-1746147

(57) Настоящее изобретение касается сополимеров, содержащих C_{14} - C_{50} -олефины, по меньшей мере два различных олефиновых эфира дикарбоновой кислоты и при необходимости малеиновую кислоту или ее производные. Во-первых, олефиновые эфиры дикарбоновой кислоты представляют собой сложные эфиры с неразветвленными C_{18} - C_{50} -алкильными группами и, во-вторых, сложные эфиры с короткоцепочечными, неразветвленными, разветвленными или циклическими алкильными группами или сложные эфиры с ароматическими группами. Кроме того, настоящее изобретение также касается способа получения указанных сополимеров и их применения в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти, минеральных масел и/или полученных из минеральных масел продуктов, предпочтительно в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти.

035184
B1

035184
B1

Настоящее изобретение касается сополимеров, содержащих C_{14} - C_{50} -олефины, по меньшей мере два различных олефиновых эфира дикарбоновой кислоты и при необходимости малеиновую кислоту или ее производные. Во-первых, олефиновые эфиры дикарбоновой кислоты представляют собой сложные эфиры с неразветвленными C_{18} - C_{50} -алкильными группами и, во-вторых, сложные эфиры с короткоцепочечными, неразветвленными, разветвленными или циклическими алкильными группами или сложные эфиры с ароматическими группами. Настоящее изобретение также касается способа получения указанных сополимеров и их применения в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти, минеральных масел и/или полученных из минеральных масел продуктов, предпочтительно в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти.

Температура нефтяных залежей, как правило, выше комнатной температуры, например она может составлять 40-100°C. При добыче неочищенная нефть имеет повышенную температуру, затем в ходе ее переработки или после переработки с различной скоростью происходит ее охлаждение естественным путем до комнатной температуры или до более низких температур при соответствующих климатических условиях.

В зависимости от происхождения различные виды неочищенной нефти имеют различное содержание длинноцепочечных *n*-парафинов. В зависимости от вида неочищенной нефти доля таких парафинов в ней может составлять, как правило, 1-30 мас.%. Такие парафины обычно именуется нефтяными восками. Когда в ходе охлаждения температура достигает определенного уровня, эти парафины могут кристаллизоваться, обычно в виде пластинок. Осажденные парафины оказывают существенное негативное влияние на текучесть нефти. Кристаллы *n*-парафинов в виде пластинок могут образовывать структуры, напоминающие по строению карточный домик, в которых заключается жидкая часть неочищенной нефти, что препятствует течению нефти, несмотря на то, что большая часть нефти все еще остается жидкой. Осажденные парафины также могут засорять фильтры, насосы, трубопроводы и прочее оборудование или образовывать отложения в резервуарах, что влечет за собой необходимость в осуществлении сложной очистки.

Самая низкая температура, при которой образец нефти сохраняет текучесть при охлаждении, называется температурой застывания. Для измерения этой температуры используют стандартные методы определения. Температура застывания неочищенной нефти может быть выше комнатной. Такие виды неочищенной нефти способны терять текучесть в ходе или после транспортировки.

Известны способы понижения температуры застывания неочищенной нефти с использованием соответствующих добавок. Это предотвращает осаждение парафинов в виде пластинок в ходе охлаждения добытой неочищенной нефти. Прежде всего соответствующие добавки предотвращают образование указанных структур, напоминающих по строению карточный домик, таким образом, при этом понижается температура застывания неочищенной нефти. Кроме того, при использовании добавок обеспечивается формирование мелких, высококристаллизованных кристаллов парафинов, не образующих агломераты, таким образом, этим обеспечивается беспрепятственная транспортировка нефти. Такие добавки называются понизителями температуры застывания или веществами, улучшающими динамические характеристики потока.

Замедлителями парафиноотложения или ингибиторами парафинизации называются вещества, которые предназначены для предотвращения отложения парафинов или восков на поверхностях, контактирующих с неочищенной нефтью или другими видами нефти, содержащими воски, и/или с полученными из минеральных масел продуктами.

Известны способы применения сополимеров этилена в качестве веществ, улучшающих динамические характеристики потока, в частности сополимеров этилена и ненасыщенных сложных эфиров. Их примеры описаны в публикациях DE 2102469 A или EP 84148 A2.

Кроме того, известно, что для таких целей могут быть использованы сополимеры олефинов и сложных эфиров этилен-ненасыщенных дикарбоновых кислот.

В публикации GB 1468588 описан средний нефтяной дистиллят, который содержит для улучшения низкотемпературных свойств сополимер ангидрида малеиновой кислоты и олефинов, который прошел этерификацию с использованием C_{18} - C_{44} -спиртов. В одном из примеров описан сополимер ангидрида малеиновой кислоты, $C_{22/28}$ - α -моноолефинов и бегенилового спирта.

В публикации US 2542542 описаны сополимеры додецена, тетрадецена, гексадецена или октадецена и ангидрида малеиновой кислоты в качестве добавок к смазочным маслам.

В публикации EP 214786 A1 описано применение сополимеров неразветвленных олефинов, например 1-октена, 1-децена, 1-додецена, 1-тетрадецена или 1-октадецена, и эфиров малеиновой кислоты для улучшения низкотемпературных свойств топлива. Спирты, используемые для этерификации, содержат по меньшей мере 10 атомов углерода, и они могут быть разветвленными или неразветвленными. В указанном документе описано использование смеси неразветвленных и одиночных метилразветвленных спиртов.

В публикации EP 1 746147 A1 описано применение сополимеров олефинов и сложных эфиров этилен-ненасыщенных дикарбоновых кислот для снижения температуры помутнения нефтяного топлива и смазочных материалов. В качестве мономеров такие сополимеры содержат C_3 - C_{50} -олефины, предпочти-

тельно C_8 - C_{30} -олефины, и C_1 - C_{40} -моно- или диэфирные этилен-ненасыщенных дикарбоновых кислот, в частности малеиновой кислоты. C_1 - C_{40} -углеводородные радикалы сложноэфирных групп предпочтительно являются разветвленными или неразветвленными C_1 - C_{40} -алкильными радикалами. В указанной публикации сополимеры, содержащие как разветвленные, так и неразветвленные алкильные радикалы, не описаны, и в указанном документе не приведена какая-либо информация о молекулярной массе полученных продуктов. Описанные сополимеры получают путем реакции олефинов с ангидридом малеиновой кислоты с получением сополимера олефина и ангидрида малеиновой кислоты, а затем - путем его реакции со спиртами в о-ксилоле (точка воспламенения около 30°C), который используют в качестве растворителя. В данном случае происходит открытие кольца сополимеризированных единиц ангидрида малеиновой кислоты. После завершения реакции может осуществляться удаление о-ксилола. Кроме того, в документе описаны комплексы присадок в виде состава, в которых используют указанные сополимеры в соответствующих разбавителях, при необходимости вместе с другими компонентами. Такими разбавителями могут быть, например, алифатические или ароматические растворители или алкоксиалканола.

Такие сополимеры, предназначенные для применения в качестве понизителей температуры застывания, получают, как правило, на предприятиях химической промышленности, затем осуществляют их транспортировку в место использования, например на нефтяное месторождение или на морскую платформу. Такие предприятия могут находиться в регионах с холодным климатом. Для уменьшения транспортных расходов, как правило, производят концентраты сополимеров в углеводородах. Для получения готовых к применению препаративных форм такие концентраты могут перерабатываться в месте их использования. Например, может осуществляться их разбавление растворителем и/или добавление других веществ.

Особенно предпочтительные понизители температуры застывания могут быть произведены с использованием C_{20} - C_{24} -олефинов и C_{16} - C_{28} -спиртов для получения указанных сополимеров.

Готовые к применению препаративные формы могут содержать, например, около 20 мас.% указанных сополимеров в органических растворителях с высокой температурой кипения. Используют органические растворители с высокой температурой кипения, так как они также имеют высокую температуру воспламенения. В частности, нередко используют растворители с температурой воспламенения по меньшей мере 60°C . Подобные препаративные формы имеют тот недостаток, что они способны затвердевать в условиях пониженных температур, например в условиях арктического климата, что является крайне нежелательным. Эта проблема может быть решена путем использования препаративных форм с более высокой концентрацией полимеров. Однако для этого требуются большие количества растворителей, таким образом, сам по себе такой раствор будет более дорогостоящим. Повышение затрат может также быть обусловлено требуемыми изменениями инфраструктуры, например необходимостью подогрева трубопровода.

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставление улучшенных препаративных форм модифицированных сополимеров олефина-ангидрида малеиновой кислоты для использования в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти в органических растворителях с высокой температурой кипения. Препаративные формы, в которых концентрация сополимера составляет около 20%, при этом сополимер фактически выполняет функцию понизителя температуры застывания, должны иметь более низкую температуру застывания по сравнению с известными составами.

Неожиданно было обнаружено, что этого можно достичь незначительными изменениями в архитектуре полимера.

Таким образом, в соответствии с первым аспектом изобретения предоставляются сополимеры (X), которые в качестве мономеров содержат следующие компоненты:

(A) 40-60 мол.% из расчета на количество всех мономеров по меньшей мере одного α -олефина (A) общей формулы $H_2C=CH-R^1$,

где R^1 представляет собой по меньшей мере один неразветвленный, циклический или разветвленный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал с 14-50 атомами углерода, и

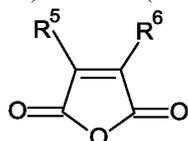
(B) 60-40 мол.% из расчета на количество всех мономеров моноэтилен-ненасыщенных дикарбоновых кислот или их производных,

и при этом мономеры (B) представляют собой

(B1) по меньшей мере один мономер $(R^2OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$,

(B2) по меньшей мере один мономер $(R^3OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ и

(B3) при необходимости по меньшей мере один мономер, выбранный из группы $(HOOC)R^5C=CR^6(COOH)$ (B3a) и



(B3b),

где

R^2 представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 16-36 атомами углерода,

R^3 представляет собой радикал, выбранный из группы, состоящей из следующих компонентов:

R^{3a} : неразветвленные 1-алкильные радикалы с 1-10 атомами углерода,

R^{3b} : разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода,

R^{3c} : незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода или

R^{3d} : незамещенные или алкил-замещенные ароматические углеводородные радикалы с 6-36 атомами углерода,

R^4 соответственно представляет собой радикал, выбранный из группы H, R^2 и R^3 , при условии, что в случае соответственно по меньшей мере 50 мол.% R^4 радикалов речь идет о H,

R^5 и R^6 соответственно представляют собой H или метил,

доля R^3 радикалов из расчета на сумму R^2 и R^3 радикалов составляет 1-49 мол.%,

доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 50 мол.%, и

среднемассовая молекулярная масса M_w сополимеров (X) составляет 2000-25000 г/моль.

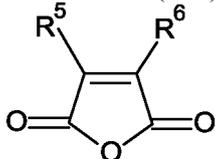
В соответствии со вторым аспектом изобретения предоставляется композиция, состоящая из описанного сополимера (X) и органических растворителей (Y), в частности углеводородов с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$.

В соответствии со третьим аспектом изобретения предоставляется способ получения подобных сополимеров (X), включающий по меньшей мере следующие технологические этапы:

I) получение полимерного реагента путем полимеризации, по меньшей мере, следующих мономеров:

40-60 мол.% α -олефина $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$ (A) из расчета на количество всех мономеров, где R^1 представляет собой по меньшей мере один неразветвленный, циклический или разветвленный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал с 14-50 атомами углерода, и

60-40 мол.% (B3b)



, где R^5 и R^6 имеют значение, как определено выше,

где среднечисловая молекулярная масса M_n полимерного реагента составляет 1000-15000 г/моль,

II) полимераналогичная этерификация полимерного реагента, полученного на этапе I, при $130-180^\circ\text{C}$ с использованием по меньшей мере одного спирта R^2OH , где R^2 представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 18-36 атомами углерода, и по меньшей мере одного спирта R^3OH , выбранного из группы:

R^{3a}OH , где R^{3a} представляет собой неразветвленные 1-алкильные радикалы с 1-10 атомами углерода,

R^{3b}OH , где R^{3b} представляет собой разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода,

R^{3c}OH , где R^{3c} представляет собой незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода, и

R^{3d}OH , где R^{3d} представляет собой незамещенные или алкил-замещенные ароматические углеводородные радикалы с 6-36 атомами углерода,

где доля спиртов R^3OH из расчета на сумму спиртов R^2OH и R^3OH составляет 1-49 мол.%, и

количество спиртов R^2OH и R^3OH , используемых вместе, составляет 0,5-1,5 моль/моль (B3b).

Кроме того, предоставляются сополимеры (X), получаемые посредством описанного способа.

В соответствии с еще одним аспектом изобретения предоставляется применение подобных сополимеров (X) в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти, минеральных масел и/или полученных из минеральных масел продуктов, предпочтительно в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти, для предотвращения парафиноотложения.

Настоящее изобретение имеет следующие характерные признаки.

Сополимеры (X) по изобретению образованы из этилен-ненасыщенных мономеров. В качестве мономеров они содержат по меньшей мере один α -олефин (A) и по меньшей мере два различных сложных олефиновых эфира дикарбоновой кислоты (B1) и (B2). Кроме того, сополимер (X) может при необходимости содержать малеиновую кислоту, ангидрид малеиновой кислоты или их соответствующие метил-замещенные производные и/или дополнительные этилен-ненасыщенные мономеры, в частности моноэтилен-ненасыщенные мономеры.

Мономеры (A).

Мономеры (A) представляют собой α -олефины общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$. В этом случае R^1 представляет собой неразветвленный, циклический или разветвленный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал с 14-50 атомами углерода, в частности с 16-30 атомами углерода, предпочтительно с 18-30 атомами углерода, более предпочтительно с 18-28 атомами углерода.

Предпочтительными являются неразветвленные или разветвленные алкильные радикалы, особенно предпочтительными являются неразветвленные алкильные радикалы с 14-50 атомами углерода, в частности неразветвленные алкильные радикалы с 16-30 атомами углерода, предпочтительно с 18-30 атомами углерода, более предпочтительно с 18-28 атомами углерода, например с 18-24 атомами углерода.

Согласно настоящему изобретению могут быть использованы одиночный α -олефин или смеси двух или более различных α -олефинов общей формулы $H_2C=CH-R^1$.

Предпочтительно могут быть использованы смеси, содержащие по меньшей мере два, предпочтительно по меньшей мере три α -олефина с алкильными радикалами R^1 , предпочтительно неразветвленные алкильные радикалы R^1 с 16-30 атомами углерода, предпочтительно с 18-24 атомами углерода.

В частности, такими смесями могут быть смеси неразветвленных алифатических α -олефинов технической чистоты. Смеси такого типа с технической чистотой содержат в качестве основных компонентов алифатические α -олефины с четным числом атомов углерода. Предпочтительно может быть использована смесь с технической чистотой, содержащая по меньшей мере три α -олефина общей формулы $H_2C=CH-R^1$, в которой R^1 радикалами являются *n*-октадецил, *n*-эйкозил и *n*-докозил радикалы (т.е. смесь неразветвленных алифатических C_{20} -, C_{22} - и C_{24} - α -олефинов), в частности смеси, содержащие по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% указанных α -олефинов из расчета на количество всех олефинов.

Мономеры (B).

Мономеры (B) представляют собой моноэтилен-ненасыщенные дикарбоновые кислоты или их производные. Согласно настоящему изобретению мономеры (B) представляют собой по меньшей мере два различных мономера (B1) и (B2). Кроме того, при необходимости могут присутствовать мономеры (B3). Помимо мономеров (B1), (B2) и при необходимости (B3), дополнительные мономеры (B) отсутствуют.

Согласно настоящему изобретению мономеры (B1) и (B2) представляют собой:

по меньшей мере один мономер общей формулы $(R^2OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ (B1) и

по меньшей мере один мономер общей формулы $(R^3OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ (B2).

В формулах (B1) и (B2) R^5 и R^6 соответственно представляют собой H или метил, предпочтительно R^5 и R^6 соответственно представляют собой H.

В соответствии с положением заместителей на двойной связи изомеры представляют собой E- или Z-изомеры.

В (B1) R^2 представляет собой неразветвленный *n*-алкильный радикал с 16-36 атомами углерода, предпочтительно с 16-32 атомами углерода, в частности с 16-26 атомами углерода.

Примеры радикалов этого типа включают *n*-гексадецил, *n*-гептадецил, *n*-октадецил, *n*-нонадецил, *n*-эйкозил, *n*-генэйкозил, *n*-докозил, *n*-тетракозил, *n*-гексакозил, *n*-октакозил или *n*-триаконтил радикалы.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения R^2 представляет собой по меньшей мере один неразветвленный *n*-алкильный радикал с 16-22 атомами углерода.

В соответствии с еще одним из вариантов осуществления изобретения R^2 представляет собой по меньшей мере один неразветвленный *n*-алкильный радикал с 22-26 атомами углерода.

В (B2) R^3 представляет собой по меньшей мере один радикал, выбранный из группы R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} и R^{3d} , предпочтительно выбранный из R^{3b} и R^{3c} .

R^{3a} включает неразветвленные 1-алкильные радикалы с 1-10 атомами углерода, предпочтительно с 2-10 атомами углерода, более предпочтительно с 2-6 атомами углерода.

Примеры неразветвленных 1-алкил радикалов R^{3a} включают этил, *n*-пропил, *n*-бутил, *n*-пентил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, *n*-нонил и *n*-децил радикалы, предпочтительными являются *n*-пропил, *n*-бутил, *n*-пентил, *n*-гексил, *n*-гептил, *n*-октил, *n*-нонил и *n*-децил, особенно предпочтительными являются этил, *n*-пропил, *n*-бутил, *n*-пентил и *n*-гексил, еще более предпочтительным является *n*-бутил.

R^{3b} включает разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода, предпочтительно с 4-30 атомами углерода, более предпочтительно с 4-17 атомами углерода.

Разветвленные алкильные радикалы могут быть однократно или многократно разветвленными. Примеры разветвленных алкильных радикалов R^{3b} включают радикалы *i*-бутил, *t*-бутил, 2,2'-диметилпропил, 2-этилгексил, 2-пропилгептил, *i*-нонанол, *i*-децил, *i*-тридецил, *i*-гептадецил, предпочтительными являются *t*-бутил, 2-этилгексил и 2-пропилгептил.

Примеры вторичных алкильных радикалов включают 2-бутил, 2-пропил, 2-гексил, 2-гептил или 2-додецил радикалы.

R^{3c} включает незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода, предпочтительно с 6-10 атомами углерода. В частности, R^{3c} включает незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы, включающие 5-, 6- или 7-членные кольца. R^{3c} также может включать бициклические радикалы. Примеры R^{3c} радикалов включают радикалы циклопентила, циклогексила, циклогептила, борнила или миртанила. Предпочтительно R^{3c} может представлять собой радикал циклогексила.

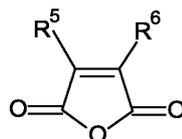
R^{3d} включает незамещенные или алкил-замещенные ароматические углеводородные радикалы с 6-36 атомами углерода. Примеры таких радикалов включают радикалы фенила, бензила или толила.

В каждой из формул (B1) и (B2) R^4 представляет собой радикал, выбранный из группы H, R^2 и R^3 , где R^2 и R^3 имеют указанные выше значения, при условии, что соответственно 50 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мол.% R^4 радикалов представляют собой H. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения все R^4 представляют собой H.

Если R^4 в (B1) или (B2) представляет собой H, то (B1) и (B2) представляют собой моноэфиры. Если R^4 в (B1) или (B2) представляет собой R^2 или R^3 , то они представляют собой диэфиры.

Если $R^4=H$, мономеры (B1) и (B2) содержат COOH группы. В зависимости от среды очевидно, что COOH группы могут быть диссоциированы, и они могут быть в виде соли, такой как $-COO^{-1/m} X^{m+}$, где X^{m+} - m-валентный катион. Например, X^{m+} могут содержать ионы щелочных металлов, такие как Na^+ , K^+ или ионы аммония.

Присутствующие при необходимости мономеры (B3) представляют собой по меньшей мере один



(B3b).

мономер, выбранный из $(HOOC)R^5C=CR^6(COOH)$ (B3a) и

Таким образом, они представляют собой малеиновую кислоту и/или ангидрид малеиновой кислоты или соответствующие метил-замещенные производные.

Доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) (т.е. общую сумму (B1), (B2) и (B3)) составляет по меньшей мере 50 мол.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мол.%, наиболее предпочтительно присутствуют исключительно мономеры (B1) и (B2).

Доля R^3 радикалов из расчета на сумму R^2 и R^3 радикалов составляет 1-49 мол.%, в частности 5-45 мол.%, предпочтительно 20-45 мол.% и, например, 30-40 мол.%.

Может присутствовать лишь один мономер (B1) или могут присутствовать два или более различных мономеров (B1) с различными R^2 радикалами.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения присутствует по меньшей мере два, предпочтительно по меньшей мере три различных мономера (B1) с различными R^2 радикалами, при этом в таком варианте осуществления изобретения R^2 содержит 16-30 атомов углерода, например 16-22 атомов углерода или, например, 20-28 атомов углерода, в частности 22-26 атомов углерода.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения присутствуют по меньшей мере три различных мономера (B1), в частности по меньшей мере один мономер (B1), в котором R^2 представляет радикал n-докозил, мономер (B1), в котором R^2 представляет радикал n-тетракозил, и мономер (B1), в котором R^2 представляет радикал n-гексакозил.

Может присутствовать лишь один мономер (B2) или могут присутствовать два или более различных мономеров (B2) с различными R^3 радикалами.

В одном из вариантов осуществления изобретения R^3 радикалы представляют собой R^{3a} радикалы.

В одном из вариантов осуществления изобретения R^3 радикалы представляют собой R^{3b} радикалы и/или R^{3c} радикалы.

В одном из вариантов осуществления изобретения R^3 радикалы представляют собой R^{3b} радикалы.

В одном из вариантов осуществления изобретения R^3 радикалы представляют собой R^{3c} радикалы.

В одном из вариантов осуществления изобретения R^3 радикалы представляют собой R^{3d} радикалы.

Дополнительные мономеры (C).

В дополнение к мономерам (A) и (B) при необходимости могут присутствовать другие этилен-ненасыщенные, в частности моноэтилен-ненасыщенные, мономеры (C). Здесь необходимо упомянуть производные олефиндикарбоновых кислот, не являющиеся мономерами (B). Кроме того, необходимо упомянуть α -олефины, не являющиеся α -олефинами (A), например метилундеценат. В дополнение, могут быть использованы простые и сложные виниловые эфиры, N-винил сомономеры, такие как винилпирролидоны, винилкапролактамы, изобутен, диизобутен или полиизобутен.

Сополимеры (X).

В сополимерах (X) по изобретению доля мономеров (A) из расчета на количество всех мономеров составляет 40-60 мол.%, предпочтительно 45-55 мол.%, например 48-52 мол.%.

Доля мономеров (B) из расчета на количество всех мономеров составляет 40-60 мол.%, предпочтительно 45-55 мол.%, например 48-52 мол.%.

Если дополнительные мономеры (C) присутствуют в принципе, то их количество не превышает 20 мол.%, предпочтительно не превышает 10 мол.%, более предпочтительно не превышает 5 мол.%, наиболее предпочтительно дополнительные мономеры (C) отсутствуют.

В соответствии с настоящим изобретением среднечисловая молекулярная масса M_w сополимеров (X) составляет 2000-25000 г/моль, предпочтительно 4000-20000 г/моль, например 10000-20000 г/моль.

Один из вариантов осуществления изобретения относится к сополимеру (X) описанного типа, в ко-

тором доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 95 мол.% и в котором в случае по меньшей мере 95 мол.% R⁴ радикалов речь идет о H.

Другими словами, этот вариант осуществления изобретения относится к сополимерам (X), содержащим главным образом небольшие количества ангидрида малеиновой кислоты, и/или малеиновой кислоты, или соответствующих метиловых производных, в которых, в частности, единицы олефиновых эфиров дикарбоновой кислоты являются моноэфирами.

Еще один вариант осуществления изобретения относится к сополимеру (X) описанного типа, в котором

доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 95 мол.%,

по меньшей мере 95 мол.% R⁴ радикалов представляют собой H,

сополимер содержит по меньшей мере два различных α-олефина H₂C=CH-R¹, где R¹ представляет собой неразветвленные алкильные радикалы с 16-30 атомами углерода, предпочтительно с 18-28 атомами углерода, более предпочтительно с 18-24 атомами углерода,

сополимер содержит по меньшей мере два различных мономера (B1), где R² соответственно содержит 16-32 атома углерода, предпочтительно 16-26 атомов углерода,

R³ представляет собой радикал, выбранный из группы, состоящей из следующих компонентов:

R^{3b}: разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы, предпочтительно разветвленные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода, предпочтительно с 4-30 атомами углерода, более предпочтительно с 4-17 атомами углерода, и

R^{3c}: незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18, предпочтительно с 6-10 атомами углерода, в частности с радикалом циклогексила.

Композиция, содержащая сополимеры (X), содержащие олефины и олефиновые эфиры дикарбоновой кислоты, и углеводороды

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение относится к композиции, применяемой в качестве понизителя температуры застывания, содержащей, по меньшей мере, следующие компоненты:

по меньшей мере один сополимер (X) и

по меньшей мере один органический растворитель (Y).

Сополимеры (X) по изобретению и предпочтительные варианты осуществления сополимеров (X) уже были описаны выше, таким образом, в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание.

Органическими растворителями (Y) в принципе могут быть любые органические растворители при условии, что они могут быть использованы в качестве растворителей сополимеров (X). Предпочтительно используют растворители с температурой воспламенения ≥60°C.

Органические растворители (Y) могут представлять собой углеводороды. Примеры углеводородов включают алифатические, циклоалифатические и/или ароматические растворители. Кроме того, также могут быть использованы органические растворители, содержащие функциональные группы, например спирты или сложные эфиры.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения органические растворители представляют собой неполярные растворители (Y1), включающие насыщенные алифатические углеводородные группы, предпочтительно группы с температурой воспламенения ≥60°C. Примеры таких растворителей (Y1) включают насыщенные алифатические спирты или сложные эфиры насыщенных алифатических карбоновых кислот и насыщенных алифатических спиртов при условии, что каждый из таких растворителей предпочтительно имеет температуру воспламенения ≥60°C. Примеры сложных эфиров включают сложные эфиры насыщенных жирных кислот по меньшей мере с 8 атомами углерода с насыщенными алифатическими спиртами, например метиллаурат или метилстеарат. Смеси различных сложных алифатических эфиров технического качества являются коммерчески доступными. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения используемые растворители могут представлять собой сложные эфиры алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, например диалкильные сложные эфиры циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, например диизононил циклогексан-1,2-дикарбоксилат.

В одном из вариантов осуществления изобретения органические растворители (Y) представляют собой насыщенные алифатические углеводороды (Y1) или их смеси. Они могут быть парафиновыми или нафтеновыми, т.е. насыщенными циклическими углеводородами. Предпочтительными углеводородами (Y1) являются алифатические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C, предпочтительно с температурой воспламенения ≥60°C. Применимые углеводороды с температурой воспламенения ≥60°C включают, например, n-ундекан (температура воспламенения 60°C, температура кипения 196°C) или n-додекан (температура воспламенения 71°C, температура кипения 216°C). Например, могут быть использованы смеси углеводородов технического качества, например смеси парафиновых углеводородов, смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов или смеси изопарафинов. Специалистам очевидно, что смеси технического качества могут содержать

незначительные остаточные количества ароматических или ненасыщенных углеводородов. Смеси насыщенных алифатических растворителей технического качества являются коммерчески доступными, например, смеси серий Shellsol® D или Exxsol® D.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения органические углеводороды (Y) представляют собой ароматические углеводороды (Y3) или их смеси. Предпочтительными углеводородами (Y3) являются ароматические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C, предпочтительно с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Применимые ароматические углеводороды с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$ включают, например, нафталин. Предпочтительно могут быть использованы смеси ароматических углеводородов технического качества. Смеси ароматических растворителей технического качества являются коммерчески доступными, например смеси серий Shellsol® A или Solvesso®.

Предпочтительно органическими растворителями (Y) являются ароматические углеводороды (Y3).

Специалист сможет подобрать концентрацию сополимеров (X) в композиции по изобретению в соответствии с необходимыми свойствами композиции. Концентрация сополимеров (X) может быть 15-75 мас.%, предпочтительно 15-45 мас.%, более предпочтительно 15-30 мас.%, например 17-25 мас.% или 18-22 мас.% соответственно из расчета на сумму всех компонентов композиции.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция содержит по меньшей мере один сополимер (X) и по меньшей мере один ароматический углеводород (Y3) с температурой кипения по меньшей мере 175°C и температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$, при этом концентрация сополимеров (X) составляет 15-30 мас.%, предпочтительно 17-25 мас.%, например 18-22 мас.% из расчета на сумму всех компонентов композиции.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция содержит по меньшей мере один сополимер (X) и по меньшей мере один ароматический углеводород (Y3) с температурой кипения по меньшей мере 175°C и температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$, при этом концентрация сополимеров (X) составляет 15-30 мас.%, предпочтительно 17-25 мас.%, например 18-22 мас.% из расчета на сумму всех компонентов композиции, при этом в случае сополимера (X) речь идет о сополимере описанного типа, в котором

доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 95 мол.%,

в случае по меньшей мере 95 мол.% R^4 радикалов речь идет о H,

сополимер содержит по меньшей мере два различных α -олефина $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$, где R^1 представляет собой неразветвленные алкильные радикалы с 16-30 атомами углерода, предпочтительно с 18-28 атомами углерода, более предпочтительно с 18-24 атомами углерода,

сополимер содержит по меньшей мере два различных мономера (B1), где R^2 соответственно содержит 16-32 атома углерода, предпочтительно 16-26 атомов углерода,

R^3 представляет собой радикал, выбранный из группы, состоящей из следующих компонентов:

R^{3b} : разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы, предпочтительно разветвленные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода, предпочтительно с 4-30 атомами углерода, более предпочтительно с 4-17 атомами углерода, и

R^{3c} : незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18, предпочтительно с 6-10 атомами углерода, в частности с радикалом циклогексила.

Способ получения сополимеров (X)

Сополимеры (X) по изобретению могут быть получены путем свободнорадикальной полимеризации указанных мономеров (A), (B) и при необходимости (C) в необходимом отношении. Техники свободнорадикальной полимеризации известны специалистам в данной области. Таким образом, в этих техниках для полимеризации применяют ранее полученные (B1) и (B2).

В предпочтительном варианте осуществления способа получения сополимеров осуществляют с использованием способа, имеющего по меньшей мере два этапа, при этом на первом технологическом этапе I получают полимерный реагент, образованный из олефинов и ангидрида малеиновой кислоты или соответствующих метил-замещенных производных, а на втором технологическом этапе II осуществляют этерификацию единиц ангидрида малеиновой кислоты полученного реагента с использованием спиртов в полимераналогичной реакции. В этой процедуре повторяющиеся единицы сополимера (X), полученного из мономеров (B1) и (B2), не образуются до полимераналогичной реакции.

Технологический этап I - получение полимерного реагента из олефинов и малеиновой кислоты или метил-замещенной малеиновой кислоты

На этапе способа I получают полимерный реагент. Это сополимер, образованный из олефинов (A), мономера (B3b) и при необходимости дополнительных мономеров (C). Предпочтительно в качестве мономера (B3b) используют ангидрид малеиновой кислоты.

Соответствующие α -олефины $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$ (A) и предпочтительные α -олефины (A), включая предпочтительные смеси α -олефинов (A), уже были описаны.

В получаемом полимерном реагенте доля мономеров (A) из расчета на количество всех мономеров

составляет 40-60 мол.%, предпочтительно 45-55 мол.%, например 48-52 мол.%.

Кроме того, доля мономеров (B3b) из расчета на количество всех мономеров составляет 40-60 мол.%, предпочтительно 45-55 мол.%, например 48-52 мол.%.

Если дополнительные мономеры (C) присутствуют в принципе, то их доля не превышает 20 мол.%, предпочтительно не превышает 10 мол.%, более предпочтительно не превышает 5 мол.%, наиболее предпочтительно дополнительные мономеры (C) отсутствуют.

Среднечисловая молекулярная масса M_n полимерного реагента, образованного из олефинов (A) и мономеров (B3b), как правило, составляет 1000-15000 г/моль.

Сополимеры олефинов и ангидрида малеиновой кислоты с такой среднечисловой молекулярной массой M_n в принципе известны из уровня техники и являются коммерчески доступными.

Их получение может осуществляться известными способами путем свободнорадикальной полимеризации α -олефинов (A) и ангидрида малеиновой кислоты или метил-замещенных производных (B3b) в необходимых количествах. Например, можно применять процедуру, описанную в публикации EP 214786 A1, в частности на странице 6, строки 1-14. Полимеризация может осуществляться в массе или с использованием инертных растворителей.

Могут быть использованы апротонные растворители, такие как ксилол, алифатические растворители, алканы, бензин или кетон. В предпочтительном варианте осуществления изобретения растворителем является по меньшей мере один органический растворитель (Y), в частности углеводород, предпочтительно углеводороды или смеси углеводородов с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$.

Углеводороды могут представлять собой, например, насыщенные алифатические углеводороды (Y2) или их смеси. Они могут быть парафиновыми или нафтеновыми, т.е. насыщенными циклическими углеводородами. Предпочтительными углеводородами (Y2) являются алифатические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C , предпочтительно, с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Относительно примеров и предпочтительных углеводородов (Y2), в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание углеводородов (Y2).

Углеводороды также могут представлять собой ароматические углеводороды (Y3) или их смеси. Предпочтительными углеводородами (Y3) являются ароматические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C , предпочтительно с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Относительно примеров и предпочтительных углеводородов (Y3), в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание углеводородов (Y3).

Свободнорадикальная полимеризация может осуществляться с использованием обычных термически расщепляемых инициаторов при $80-200^\circ\text{C}$, предпочтительно при $100-180^\circ\text{C}$, в частности при $130-170^\circ\text{C}$. Количество инициатора, как правило, составляет 0,1-10 мас.% из расчета на количество мономера, предпочтительно 0,2-5 мас.%, более предпочтительно 0,5-2 мас.%. Время полимеризации, как правило, составляет 1-12 ч.

Специалистам известно, каким образом можно определить необходимый диапазон среднечисловой молекулярной массы M_n . Молекулярная масса может контролироваться известными в принципе способами путем подбора температуры полимеризации (чем ниже температура, тем выше M_n) или путем подбора реакционной среды (если контроль молекулярной массы в значительной степени обеспечивается с использованием ароматических растворителей, то происходит уменьшение M_n , если контроль молекулярной массы обеспечивается с использованием ароматических растворителей в менее значительной степени, то происходит увеличение M_n , без растворителя - еще большее увеличение M_n).

В соответствии со способом полимеризации полученные полимерные реагенты присутствуют в форме, не содержащей растворителя, или в виде раствора. После полимеризации в растворе сополимер (X) может быть выделен из растворителя способами, известными специалистам, и может применяться без дополнительной очистки на технологическом этапе II.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения полимерные реагенты получают в углеводородах или смесях углеводородов с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$, в частности в ароматических углеводородах с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C и с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$, в этом случае полученный раствор используется непосредственно для этерификации на технологическом этапе II без выделения полимера. Специалист сможет подобрать соответствующую концентрацию мономеров в растворителе для полимеризации. Например, можно подобрать концентрацию мономеров в растворе, составляющую 20-80 мас.%, например 30-60 мас.%.

Технологический этап II - этерификация

На втором этапе полимерные реагенты, полученные из олефинов и ангидрида малеиновой кислоты, или метилмалеинового ангидрида, и/или диметилмалеинового ангидрида, подвергаются полимераналогичной этерификации с использованием по меньшей мере одного спирта $R^2\text{OH}$ и по меньшей мере одного спирта $R^3\text{OH}$.

В ходе этерификации происходит открытие колец сополимеризованных групп ангидрида и в ходе полимераналогичной реакции в соответствии с количеством спиртов и условиями реакции происходит

образование соответствующих дикарбоновых моноэфиров или дикарбоновых диэфиров.

Спирты R^2OH представляют собой неразветвленные алифатические спирты, а R^2 представляет собой неразветвленный 1-алкильный радикал с 16-36 атомами углерода, предпочтительно с 16-32 атомами углерода, более предпочтительно с 16-26 атомами углерода.

Примеры R^2OH спиртов включают н-гексадециловый спирт, н-октадециловый спирт, н-нонадециловый спирт, н-эйкозиловый спирт, н-генэйкозиловый спирт, н-докозиловый спирт, н-тетракозиловый спирт, н-гексакозиловый спирт, н-октакозиловый спирт или н-триаконтный спирт. В частности, предпочтительные спирты выбраны из группы н-докозилового, н-тетракозилового и н-гексакозилового спиртов.

Предпочтительно используют смеси по меньшей мере двух, более предпочтительно по меньшей мере трех спиртов R^2OH . В частности, такими смесями могут быть смеси жирных спиртов или парафиновых спиртов природного происхождения. Жирные спирты или парафиновые спирты природного происхождения, как правило, имеют четное количество атомов углерода.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения используют смесь по меньшей мере трех спиртов R^2OH , содержащую по меньшей мере 1-докозиловый спирт, 1-тетракозиловый спирт и 1-гексакозиловый спирт. Предпочтительно количество трех указанных спиртов составляет по меньшей мере 70 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% из расчета на количество всех используемых R^2OH спиртов.

Спирты R^3OH представляют собой по меньшей мере один спирт, выбранный из следующей группы: спирты $R^{3a}OH$, где R^{3a} представляет собой неразветвленные алкильные радикалы с 1-10 атомами углерода,

спирты $R^{3b}OH$, где R^{3b} представляет собой разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода,

спирты $R^{3c}OH$, где R^{3c} представляет собой незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода, и

спирты $R^{3d}OH$, где R^{3d} представляет собой незамещенные или алкил-замещенные ароматические углеводородные радикалы с 6-36 атомами углерода.

Предпочтительные радикалы R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} и R^{3d} уже были указаны выше.

Примеры $R^{3a}OH$ спиртов включают этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол, н-гексанол, н-гептанол, н-октанол, н-нонанол и н-деканол, предпочтительными являются н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол, н-гексанол, н-гептанол, н-октанол, н-нонанол и н-деканол, особенно предпочтительными являются этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол, н-гексанол, еще более предпочтительным является н-бутанол.

Примеры разветвленных и/или вторичных $R^{3b}OH$ спиртов включают изобутанол, трет-бутанол, 2,2'-диметилпропан-1-ол, 2-этилгексан-1-ол, 2-пропилгептан-1-ол, изонанол, изодеканол, изотридеканол или изогептадеканол, 2-бутанол, 2-гептанол, 2-гексанол, 2-октанол или 2-деканол, предпочтительными являются трет-бутанол, 2-этилгексан-1-ол, 2-пропилгептан-1-ол и изогептадеканол.

Примеры $R^{3c}OH$ спиртов включают циклопентанол, циклогексанол, борнеол, изоборнеол, ментол, неоментол, изоментол, неоизоментол или миртанол.

Примеры спиртов R^{3d} включают фенольный, толуольный или бензиловый спирт.

В одном из вариантов осуществления изобретения спирты R^3OH представляют собой спирты $R^{3a}OH$.

В одном из вариантов осуществления изобретения спирты R^3OH представляют собой спирты $R^{3b}OH$ и/или спирты $R^{3c}OH$.

В одном из вариантов осуществления изобретения спирты R^3OH представляют собой спирты $R^{3b}OH$.

В одном из вариантов осуществления изобретения спирты R^3OH представляют собой спирты $R^{3c}OH$.

В одном из вариантов осуществления изобретения спирты R^3OH представляют собой спирты $R^{3d}OH$.

Согласно данному изобретению доля R^3OH спиртов из расчета на сумму используемых для этерификации R^2OH и R^3OH спиртов составляет 1-49 мол.%, предпочтительно 5-45 мол.%, 20-45 мол.%, например 30-40 мол.%.

В дополнение, количество спиртов R^2OH и R^3OH , используемых вместе, составляет 0,5-1,5 моль/моль единиц ангидрида в сополимере (X), предпочтительно 0,8-1,2 моль/моль, более предпочтительно 0,9-1,1 моль/моль, наиболее предпочтительно 0,95-1,05 моль/моль.

Полимераналогичную этерификацию, как правило, осуществляют при температуре в диапазоне 130-180°C, предпочтительно 140-160°C.

Этерификация может осуществляться в массе или в присутствии инертных растворителей. Для того чтобы обеспечить однородную реакцию, реакционная смесь должна оставаться жидкой и однородной при температуре реакции. Реакция может осуществляться при атмосферном давлении или при пониженном давлении.

Спирты могут изначально добавляться в полном количестве или могут добавляться последовательно один за другим. Этерификация может осуществляться, например, в присутствии катализаторов этерификации, например пара-толуолсульфоновой кислоты, метансульфоновой кислоты или серной кислоты. Соответствующая процедура описана, например, в публикации WO 2014/095408 A1. Количество может составлять 0,05-0,5 мол.% из расчета на количество спиртов.

Если этап I осуществляют в растворителе, для технологического этапа II можно предпочтительно использовать раствор полимерных реагентов, полученных в ходе технологического этапа I. В противном случае полимерные реагенты для технологического этапа II растворяют в соответствующих инертных растворителях.

Предпочтительно этерификацию осуществляют в углеводородах, предпочтительно в углеводородах или в смеси углеводородов с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. В соответствии с этим вариантом осуществления в результате этерификации непосредственно получают композицию по изобретению, состоящую по меньшей мере из одного сополимера (X) и по меньшей мере одного углеводорода.

Углеводороды могут представлять собой, например, насыщенные алифатические углеводороды (Y2) или их смеси. Они могут быть парафиновыми или нафтеновыми, т.е. насыщенными циклическими углеводородами. Предпочтительными углеводородами (Y2) являются алифатические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C , предпочтительно с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Относительно примеров и предпочтительных углеводородов (Y2) в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание углеводородов (Y2).

Углеводороды также могут представлять собой ароматические углеводороды (Y3) или их смеси. Предпочтительными углеводородами (Y3) являются ароматические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C , предпочтительно с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Относительно примеров и предпочтительных углеводородов (Y3), в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание углеводородов (Y3).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения технологический этап II осуществляют в растворе и используют такое количество углеводородов, чтобы получить композицию, состоящую по меньшей мере из одного сополимера (X) и по меньшей мере одного углеводорода в концентрации 15-85 мас.%. Можно непосредственно получить готовую к применению композицию в описанных выше концентрациях или можно получить концентрат с концентрацией, например, 50-70 мас.%, который затем требует разбавления в месте использования для получения готовой к применению композиции с необходимой концентрацией.

Настоящее изобретение также относится к сополимерам (X), которые получают с применением описанного способа. Относительно технологических параметров, в данном случае необходимо сослаться на описанный способ.

В частности, настоящее изобретение относится к сополимерам (X), содержащим в качестве мономеров, по меньшей мере, следующие компоненты:

(A) 40-60 мол.% из расчета на количество всех мономеров по меньшей мере одного α -олефина (A) общей формулы $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$,

где R^1 представляет собой по меньшей мере один неразветвленный, циклический или разветвленный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал с 14-50 атомами углерода, и

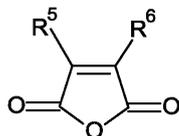
(B) 60-40 мол.% из расчета на количество всех мономеров моноэтилен-ненасыщенных дикарбоновых кислот или их производных,

при этом мономеры (B) представляют собой

(B1) по меньшей мере один мономер $(\text{R}^2\text{OOC})\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^6(\text{COOR}^4)$,

(B2) по меньшей мере один мономер $(\text{R}^3\text{OOC})\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^6(\text{COOR}^4)$ и

(B3) при необходимости по меньшей мере один мономер, выбранный из группы



$(\text{HOOC})\text{R}^5\text{C}=\text{CR}^6(\text{COOH})$ (B3a) и

(B3b),

где

R^2 представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 16-36 атомами углерода,

R^3 представляет собой радикал, выбранный из группы, состоящей из следующих компонентов:

R^{3a} : неразветвленные 1-алкильные радикалы с 1-10 атомами углерода,

R^{3b} : разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода,

R^{3c} : незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода, или

R^{3d} : незамещенные или алкил-замещенные ароматические углеводородные радикалы с 6-36 атомами углерода,

R^4 соответственно представляет собой радикал, выбранный из группы H, R^2 и R^3 , при условии, что в случае соответственно по меньшей мере 50 мол.% R^4 радикалов речь идет о H,

R^5 и R^6 соответственно представляют собой H или метил,

доля R^3 радикалов из расчета на сумму R^2 и R^3 радикалов составляет 1-49 мол.%,

доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 50 мол.% и

среднемассовая молекулярная масса M_w сополимеров (X) составляет 2000-25000 г/моль,

при этом сополимеры (X) получают с использованием описанного способа.

Применение сополимеров (X) в качестве понизителей температуры застывания

Сополимеры (X) по изобретению могут применяться в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти, минерального масла и/или полученных из минерального масла продуктов путем добавления по меньшей мере одного описанного сополимера (X) в неочищенную нефть, минеральное масло и/или полученные из минерального масла продукты.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения сополимеры (X) по изобретению применяют в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти путем добавления по меньшей мере одного описанного сополимера (X) в неочищенную нефть.

Понизители температуры застывания используют для понижения температуры застывания неочищенной нефти, минерального масла и/или полученных из минерального масла продуктов. Термин "температура застывания" относится к самой низкой температуре, при которой образец нефти сохраняет текучесть при охлаждении. Для измерения этой температуры используют стандартные методы определения.

Для применения в соответствии с изобретением сополимеры (X) могут применяться сами по себе. Однако предпочтительно сополимеры (X) по изобретению используют в виде раствора. Более конкретно, можно применять препаративные формы сополимеров (X), которые, помимо растворителей, могут содержать и другие компоненты. Сополимеры (X) по изобретению должны быть равномерно диспергированы, предпочтительно растворены в используемых растворителях. В принципе могут быть использованы любые растворители, удовлетворяющие этим требованиям. Также возможно применение смесей различных растворителей.

Один из вариантов осуществления изобретения относится по меньшей мере к одному органическому растворителю (Y), предпочтительно к органическому растворителю с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения органические растворители представляют собой неполярные растворители (Y1), включающие насыщенные алифатические углеводородные группы, предпочтительно группы с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Примеры таких растворителей (Y1) включают насыщенные алифатические спирты или сложные эфиры насыщенных алифатических карбоновых кислот и насыщенных алифатических спиртов при условии, что каждый из таких растворителей предпочтительно имеет температуру воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Примеры сложных эфиров включают сложные эфиры насыщенных жирных кислот по меньшей мере с 8 атомами углерода с насыщенными алифатическими спиртами, например метиллаурат или метилстеарат. Смеси различных сложных алифатических эфиров технического качества являются коммерчески доступными. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения используемые растворители могут представлять собой сложные эфиры алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, например диалкильные сложные эфиры циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, например диизононил циклогексан-1,2-дикарбоксилат.

В одном из вариантов осуществления изобретения органические растворители представляют собой насыщенные алифатические углеводороды (Y2) или их смеси. Они могут быть парафиновыми или нафтеновыми, т.е. насыщенными циклическими углеводородами. Предпочтительными углеводородами (Y2) являются алифатические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C , предпочтительно с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Относительно примеров и предпочтительных углеводородов (Y2), в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание углеводородов (Y2).

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения органические растворители представляют собой ароматические углеводороды (Y3) или их смеси. Предпочтительными углеводородами (Y3) являются ароматические углеводороды с высокой температурой кипения, в частности с температурой кипения по меньшей мере 175°C , предпочтительно с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$. Относительно примеров и предпочтительных углеводородов (Y3), в данном случае необходимо сослаться на приведенное выше описание углеводородов (Y3).

Например, могут быть использованы вышеописанные композиции, состоящие из сополимеров (X) и органических растворителей (Y), предпочтительно углеводородов. Аналогично описанию выше можно предпочтительно получить такие композиции с использованием углеводородов, в частности углеводородов или смесей углеводородов с температурой воспламенения $\geq 60^\circ\text{C}$, непосредственно для получения сополимеров (X).

Очевидно, что готовые к применению препаративные формы сополимеров (X) могут также содер-

жать другие компоненты. Например, к составу могут добавляться дополнительные растворители для удаления парафиновых отложений. Растворители для удаления парафиновых отложений стабилизируют образовавшиеся кристаллы парафинов и предотвращают их осаждение. Применимыми растворителями для удаления парафиновых отложений являются, например, алкилфенолы, алкилфенол-формальдегидовые смолы или органические сульфоновые кислоты, например додецилбензолсульфоновая кислота.

Концентрация сополимеров (X) в готовых к применению составах может быть 0,5-45 мас.%, предпочтительно 15-45 мас.%, более предпочтительно 15-30 мас.%, например 17-25 мас.% или 18-22 мас.% соответственно из расчета на сумму всех компонентов композиции.

Для получения готовых к применению препаративных форм можно, в частности, использовать вышеописанные композиции, состоящие из сополимеров (X) и органических растворителей (Y), предпочтительно углеводов. Эти композиции могут смешиваться (предпочтительно в месте использования) с другими компонентами и при необходимости с дополнительным растворителем.

При том, что само собой разумеется, что получение сополимеров (X) и при необходимости концентрации сополимеров (X) в растворителе может осуществляться на химическом заводе, существуют другие различные варианты получения готового к применению состава. Предпочтительно получение готового к применению состава может осуществляться по возможности близко к месту его использования.

Специалист сможет определить необходимое количество сополимеров (X) по изобретению, которые добавляют к неочищенной нефти, минеральному маслу и/или к продуктам из него, предпочтительно к неочищенной нефти, чтобы обеспечивалось достижение нужной температуры застывания. Специалисту очевидно, что такое необходимое количество зависит от свойств неочищенной нефти. С другой стороны, по экономическим причинам целесообразно использовать минимальное количество понизителя температуры застывания.

Было обнаружено, что целесообразно использовать сополимеры (X) в количестве 50-1500 ч./млн из расчета на количество неочищенной нефти, минерального масла и/или полученных из минерального масла продуктов. Предпочтительно такое количество составляет 100-1000 ч./млн, более предпочтительно 250-600 ч./млн, например, 300-600 ч./млн. Указанные значения относятся к количеству самого сополимера (X).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения нефтью является неочищенная нефть.

В данном случае рекомендуется добавлять сополимеры (X) или содержащие их растворы или препаративные формы к неочищенной нефти до начала парафиноотложения, т.е. при температуре выше температуры застывания. Например, добавление может осуществляться при температуре не менее 10°C выше температуры застывания.

Специалист может определить место, где осуществляют введение сополимеров (X) к неочищенной нефти. Добавление может осуществляться, например, в пласте месторождения, в скважине, в устье скважины или в трубопроводе.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения введение сополимеров (X) или содержащих их растворов или препаративных форм осуществляют в трубопроводе с неочищенной нефтью. Предпочтительно добавление осуществляют на нефтяном месторождении, т.е. у начала нефтяного трубопровода, однако добавление может также осуществляться в другом месте. Например, трубопровод может представлять собой трубопровод от морской платформы на берег. Сополимеры могут (X) предотвратить засорение трубопроводов, если в ходе транспорта неочищенной нефти происходит ее охлаждение внутри трубопровода. Такой риск является особенно значимым, если трубопровод находится в месте с холодным климатом, например с арктическим климатом.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения введение сополимеров (X), или содержащих их растворов, или препаративных форм осуществляют в эксплуатационной скважине. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения эксплуатационная скважина может представлять собой шельфовую скважину. Добавление может осуществляться, например, в месте, где нефть поступает из пласта в скважину. Таким образом можно предотвратить загустение неочищенной нефти в эксплуатационной скважине и в расположенном далее транспортном трубопроводе, чрезмерное увеличение вязкости неочищенной нефти и засорение трубопровода в результате парафиноотложения.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения введение сополимеров может осуществляться через шлангокабели. Этот способ может включать введение в скважину или в трубопровод в осевом направлении шлангокабеля, включающего по меньшей мере одну трубку и при необходимости электрические кабели или кабели управления, в защитной оболочке. Препаративная форма сополимеров (X) может добавляться точно в нужное место трубопровода с помощью шлангокабеля.

Другие способы применения сополимеров (X)

Сополимеры (X) по изобретению могут также использоваться и для других целей.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения вышеописанные сополимеры (X) или содержащие их растворы или препаративные формы могут применяться для предотвращения парафиноотложения на поверхностях, контактирующих с неочищенной нефтью, минеральным маслом и/или полученными из него продуктами. Предпочтительно такими поверхностями являются поверхности, контактирующие с неочищенной нефтью. Применение осуществляют путем добавления сополиме-

ров (X) или содержащих их растворов или препаративных форм в неочищенную нефть, минеральное масло и/или полученные из минерального масла продукты. Описание предпочтительных растворов или препаративных форм было приведено выше, способ их применения аналогичен способу применения в качестве понизителя температуры застывания. Очевидно, что, помимо препаративных форм по изобретению, также можно применять другие препаративные формы, выступающие в качестве ингибиторов парафинизации.

Эффект изобретения

Из-за частичного замещения длинноцепочечных неразветвленных алкильных групп короткими неразветвленными алкильными группами, разветвленными алкильными группами, циклическими алкильными группами или углеводородными группами получают сополимеры (X), из которых можно получить препаративные формы, в частности препаративные формы, содержащие около 20% указанных сополимеров, с более низкой температурой застывания по сравнению с соответствующими составами, содержащими немодифицированные сополимеры, т.е. сополимеры, включающие исключительно неразветвленные алкильные группы. Это облегчает проведение операций с составами такого типа, в частности в условиях холодного климата, например в условиях арктического климата.

Настоящее изобретение более подробно поясняется следующими примерами.

Исходные материалы:

$C_{20/24}$ олефины коммерчески доступная смесь α -олефинов, основных компонентов C_{20} -, C_{22} - и C_{24} -олефинов

C_{18} < 3 мас. %.

C_{20} 35% - 55 мас. %.

C_{22} 25% - 45 мас. %.

C_{24} 10% - 26 мас. %.

C_{26} < 2 мас. %.

> C_{26} < 0.1 мас. %.

Спиртовая смесь I коммерчески доступная смесь неразветвленных спиртов, основных компонентов C_{16} - C_{22} -спиртов

$C_{16/22}$ спирты

$C_{16/18}$ 16% - 21 мас. %.

C_{20} 24% - 27 мас. %.

C_{22} 24% - 28 мас. %.

C_{24} 2% - 8 мас. %.

> C_{26} < 5 мас. %.

$C_{28/30} < 3 \text{ мас.}\%$.

Спиртовая смесь I	коммерчески доступная смесь неразветвленных спиртов, основных компонентов C_{22} - C_{26} -спиртов
$C_{22/26}$ спирты	$C_{18} < 1 \text{ мас.}\%$. $C_{20} < 10 \text{ мас.}\%$. $C_{22} < 55 \pm 10 \text{ мас.}\%$. $C_{24} 25 \pm 6 \text{ мас.}\%$. $C_{26} < 13 \pm 4 \text{ мас.}\%$. $C_{28} < 9 \text{ мас.}\%$.
Solvesso® 150	смесь ароматических углеводородов с высокой температурой кипения производства химической компании ExxonMobil, объемное содержание ароматических соединений $>99 \%$, начальная температура кипения – $181 \text{ }^\circ\text{C}$, температура воспламенения – $66 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно ASTM D 93.
1-изотридеканол	C_{13} -спирт, имеющий, в среднем, 3 цепи
1-изогептадеканол	C_{17} -спирт, имеющий, в среднем, 3 цепи

Получение немодифицированных сополимеров олефина и ангидрида малеиновой кислоты

Сополимер I

$C_{20/24}$ -олефины + ангидрид малеиновой кислоты, молярное отношение 1:1, растворитель отсутствует.

Для полимеризации использовали колбу с четырьмя горлышками с перемешивающим устройством, внутренним термометром, входным отверстием для подачи азота и конденсатором для кипячения с обратным холодильником, а также сырье для получения ангидрида малеиновой кислоты и инициатор.

Производили расплавление 1 моль ангидрида малеиновой кислоты при 80°C в капельной воронке с подогревом. При промывке N_2 производили нагревание начального объема, содержащего 1 моль $C_{20/24}$ -олефина, до тех пор, пока внутренняя температура не достигла 150°C , затем производили отмеривание ангидрида малеиновой кислоты и 1 мол.% (из расчета на количество мономеров) ди-трет-бутилпероксида из отдельного сырья в течение 5 ч. Затем производили полимеризацию при внутренней температуре 150°C в течение 1 ч.

Был получен сополимер олефина и ангидрида малеиновой кислоты (X) со среднечисловой молекулярной массой M_n 10000 г/моль.

Сополимер II

$C_{20/24}$ -олефины + ангидрид малеиновой кислоты, молярное отношение 1:1,14, в алифатических растворителях.

Использовали то же устройство, что использовали для синтеза сополимера (X)I.

Производили расплавление 1,1 моль ангидрида малеиновой кислоты при 80°C в капельной воронке с подогревом. При промывке N_2 в колбу добавляли Solvesso® 150. Производили нагревание 1 моль $C_{20/24}$ -олефина до тех пор, пока внутренняя температура не достигла 150°C , затем производили отмеривание ангидрида малеиновой кислоты и 1 мол.% (из расчета на количество мономеров) ди-трет-бутилпероксида из отдельного сырья в течение 5 ч. Использовали такое количество растворителя, чтобы получить 50% раствор (по массе) полимера. После добавления производили полимеризацию при внутренней температуре 150°C в течение 1 ч.

Был получен сополимер олефина и ангидрида малеиновой кислоты (X) со среднечисловой молекулярной массой M_n 4000 г/моль.

Методы измерения

Содержание твердых веществ (SC).

Содержание твердых веществ определяли путем высушивания продуктов при 120°C в вакуумном сушильном шкафу в течение 2 ч.

Среднечисловая молекулярная масса M_n и среднемассовая молекулярная масса M_w

Определение среднемассовой молекулярной массы и полидисперсных свойств осуществляют с использованием системы гель-проникающей хроматографии при 35°C . Указанная система включает две колонки, рефрактометрический детектор и ультрафиолетовый детектор. В качестве элюента использовали ТГФ с 0,1% трифторуксусной кислоты. Калибровку осуществляли с использованием полистиролового стандарта с узким распределением ($M_n = 580\text{-}6870000$ г/моль).

Температура застывания 300 ч./млн в нефти

Определение температуры застывания осуществляли согласно ASTM D 5853 "Стандартный метод определения точки потери текучести сырой нефти". Самая низкая температура, при которой образец нефти сохраняет текучесть, называется температурой застывания. Согласно ASTM D 5853 для ее определения образец нефти поэтапно охлаждают на 3°C на каждом этапе, после чего производят измерение текучести. Для проведения исследования использовали образцы нефти, добытой на месторождении "Ландау" на юго-западе Германии (Wintershall Holding GmbH) с плотностью в градусах АНИ 37 и температурой застывания 27°C. Для определения того, происходит ли понижение температуры застывания при добавлении полимеров, концентрация таких полимеров в нефти составляла 300 ч./млн от всего количества неочищенной нефти.

Температура застывания 20% раствора

В следующем исследовании производили измерение температуры застывания 20% раствора самого полимера по изобретению. Полученные растворы были разбавлены до концентрации 20 мас.% с использованием Solvesso® 150. Температура застывания - это самая низкая температура, при которой 20% раствор сохраняет текучесть.

Определение температуры застывания 20% раствора осуществляли согласно ASTM D 5985-02 (утверждено 01.01.2014 г.).

Температура потери текучести 20% раствора

В следующем исследовании производили измерение температуры потери текучести 20% раствора самого полимера по изобретению. Полученные растворы были разбавлены до концентрации 20 мас.% с использованием Solvesso® 150. Температура потери текучести - это температура, при которой 20% раствор теряет текучесть.

Определение температуры потери текучести 20% раствора осуществляли согласно ASTM D 7346-15 (утверждено 01.06.2015 г.).

Первая серия экспериментов: сополимер I, C_{16/22}-спирты

Сравнительный эксперимент 1 (без спирта 2).

Для полимеризации использовалась колба с четырьмя горлышками с перемешивающим устройством, внутренним термометром, входным отверстием для подачи азота и конденсатором для кипячения с обратным холодильником, а также сырье для получения Solvesso® 150.

Производили расплавление 15 г сополимера I (15 г) и 13,77 г спиртовой смеси I (C_{16/22}-спирты) при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 7,19 г Solvesso® 150. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 4 ч.

Эксперимент 1.

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 45 г сополимера I и 11,71 г изогептадеканола при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 20,54 г Solvesso® 150 и 10 мг пара-толуолсульфоновой кислоты. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 2 ч. Затем добавили 25,45 г спиртовой смеси I (C_{16/22} спирты), и смесь перемешивали еще в течение 4 ч.

Эксперимент 2.

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 130,18 г сополимера I и 17,20 г 2-этилгексанола при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 54,26 г Solvesso® 150 и 30 мг пара-толуолсульфоновой кислоты. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 2 ч. Затем добавили 73,62 г спиртовой смеси I (C_{16/22}-спирты) и смесь перемешивали еще в течение 4 ч.

Тестовые параметры и результаты представлены в табл. 1.

Эксперимент 3.

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 240 г сополимера I, 158,30 г спиртовой смеси I (C_{16/22}-спирты) и 18,34 г циклогексанола при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 104,16 г Solvesso® 150. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 4 ч.

Эксперимент 4.

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 130,18 г сополимера I и 13,23 г циклогексанола при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 54,26 г Solvesso® 150 и 30 мг пара-толуолсульфоновой кислоты. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 2 ч. Затем добавили 73,62 г спиртовой смеси I (C_{16/22}-спирты) и смесь перемешивали еще в течение 4 ч.

Сравнительный эксперимент 2 (более 49 мол.% спирта 2).

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 25 г сополимера I и 3,18 г циклогексанола при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 9,99 г Solvesso® 150 и 10 мг пара-толуолсульфоновой кислоты. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 2 ч. Затем добавили

11,78 г спиртовой смеси I (C_{16/22}-спирты) и смесь перемешивали еще в течение 4 ч.

Вторая серия экспериментов: сополимер II, C_{22/26}-спирты

Сравнительный эксперимент 3 (без спирта 2).

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 15,0 г 50% раствора сополимера II в Solvesso® 150 и 9,45 г спиртовой смеси II (C_{22/26}-спирты) при внешней температуре 85°C. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 6 ч.

Эксперимент 5.

Использовали то же устройство, что и в сравнительном эксперименте 1.

Производили расплавление 15,0 г 50% раствора сополимера II в Solvesso® 150 и 0,77 г циклогексанола при внешней температуре 85°C, после расплавления добавили 10 мг пара-толуолсульфоновой кислоты. Производили нагревание до внешней температуры 150°C и перемешивание в течение 2 ч. Затем добавили 5,67 г спиртовой смеси II (C_{22/26}-спирты) и смесь перемешивали еще в течение 4 ч.

Тестовые параметры и результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные параметры и результаты при использовании сополимеров (X) на основании сополимеров олефинов и ангидрида малеиновой кислоты I

№	Тип ангидрид малеиновой кислоты-олефин	Спирт 1	Спирт 2	Молярное отношение		M _w [г/моль]	Содержание твердых веществ [%]	Температура застывания ¹ 300 ч./млн. в нефти [°C]	Температура застывания 20% [°C]	Температура потери текучести 20% [°C]	
				Олефин/ангидрид малеиновой кислоты/спирт1/спирт2	Спирт 2/Σ спирт						Σ спирт/ангидрид малеиновой кислоты
C1	I	C _{16/22}	-	1/1/1/0	1	1	17 200	80.4	9; 12	9; 9	6.2; 6.5
1	I	C _{16/22}	1-изогептадеканол	1/1/0.6/0.4	0.4	1	15 800	77.0	9; 12	-3; -3	-4.2; -4.1
2	I	C _{16/22}	2-этилгексанол	1/1/0.6/0.4	0.4	1	15 100	77.1	12; 12	3; 3	1.5; 1.3
3	I	C _{16/22}	циклогексанол	1/1/0.7/0.3	0.3	1	16 300	79.3	12; 15	3; 3	1.9; 1.8
4	I	C _{16/22}	циклогексанол	1/1/0.6/0.4	0.4	1	15 700	78.5	9; 9	0; 0	-1.4; -1.4
C2	I	C _{16/22}	циклогексанол	1/1/0.5/0.5	0.5	1	15 900	80.8	18; 18	-3; -3	-5.8; -5.0

Два результата в одной колонке означают различные результаты в двух случаях определения.

¹Температура застывания нефти без добавления понизителя температуры застывания составляет 27°C.

Таблица 2. Экспериментальные параметры и результаты при использовании сополимеров (X) на основании сополимеров олефинов и ангидрида малеиновой кислоты II

№	Тип ангидрид малеиновой кислоты-олефин	Спирт 1	Спирт 2	Молярное отношение		M _w [г/моль]	Содержание твердых веществ [%]	Температура застывания понизителя 300 ч./млн. в нефти	Температура застывания 20% раствора, °C	Температура потери текучести 20% раствора, °C	
				Олефин/ангидрид малеиновой кислоты/спирт1/спирт2	Спирт 2/Σ спирт						Σ спирт/ангидрид малеиновой кислоты
C3	II	C _{22/26}	-	1/1.1/1.1/0	1	1	5440	69.2	9; 12	0.5; -0.1	0; 0
5	II	C _{22/26}	циклогексанол	1/1.1/0.66/0.44	0.4	1	6500	66	9; 9	0; 0	-1.2; -0.9

В ходе экспериментов первоначально осуществляли определение эффекта сополимеров по изобретению в качестве понизителей температуры застывания для неочищенной нефти (соответственно добавление к нефти 300 ч./млн полимера). Температура застывания неочищенной нефти без добавок составляет 27°C.

Кроме того, осуществляли определение характеристик 20% раствора сополимера в углеводородах с высокой температурой кипения путем определения температуры застывания самого раствора, а также температуры, при которой раствор теряет текучесть (температуры потери текучести).

В сравнительном эксперименте 1 (табл. 1) использовали продукт в соответствии с известным уровнем техники, в частности продукт на основе сополимера олефина и ангидрида малеиновой кислоты I, в котором единицы ангидрида малеиновой кислоты открыты лишь с использованием неразветвленного

C_{16/22}-спирта. При использовании этого сополимера происходит понижение температуры застывания тестируемой неочищенной нефти с 27°C до 9-12°C, однако при использовании 20% раствора застывание происходит уже приблизительно при 6,5°C, а температура застывания 20% раствора составляет 9°C.

При замене неразветвленного C_{16/22}-спирта (эксперимент 1, табл. 1) смесью неразветвленного C_{16/22}-спирта (60 мол.%) и разветвленного алифатического C₁₇-спирта (40 мол.%) эффект понизителя температуры застывания для неочищенной нефти остается неизменным. Однако температура застывания 20% раствора снижается до -3°C и застывания 20% раствора не происходит приблизительно до -4°C. Таким образом, 20% раствор модифицированного сополимера может использоваться при более низких температурах, по сравнению с раствором немодифицированного сополимера в сравнительном эксперименте 1.

Если в качестве разветвленного спирта используют 2-этилгексанол (эксперимент 2), также обеспечивается получение улучшенных продуктов, однако улучшение не настолько сильное как в эксперименте 1.

В примерах 3, 4 и С2 показан эффект, когда неразветвленный спирт частично заменен циклогексанолом (30, 40 и 50 мол.%). При увеличении количества циклогексанола температура, при которой 20% раствор теряет текучесть, становится еще ниже. В случае продукта, содержащего 50 мол.% циклогексанола (сравнительный эксперимент 2), температура застывания 20% раствора составляет -5/-5,8°C, однако наблюдается определенное снижение эффекта в качестве понизителя температуры застывания для неочищенной нефти (температура застывания понижается лишь с 27 до 18°C, по сравнению с 27°C до 9-12°C, как в случае немодифицированного продукта). Соответственно количество циклогексанола должно быть менее 50 мол.%.

В табл. 2 приведены данные по использованию неразветвленных C_{22/26}-спиртов вместо неразветвленных C_{16/22}-спиртов для открытия единиц ангидрида малеиновой кислоты. Сравнительный эксперимент 3 и эксперимент 5 показывают, что частичная замена неразветвленных C_{22/26}-спиртов в данном случае также приводит к снижению температуры застывания около 20% раствора, однако не к такому значительному, как в случае использования C_{16/22}-спиртов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сополимер (X), содержащий в качестве мономеров по меньшей мере

(A) 40-60 мол.% из расчета на количество всех мономеров по меньшей мере одного α-олефина (A) общей формулы H₂C=CH-R¹, где R¹ представляет собой по меньшей мере один неразветвленный, циклический или разветвленный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал с 14-50 атомами углерода; и

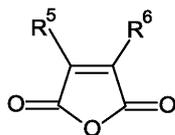
(B) 60-40 мол.% из расчета на количество всех мономеров моноэтилен-ненасыщенных дикарбоновых кислот или их производных,

отличающийся тем, что мономеры (B) представляют собой:

(B1) по меньшей мере один мономер (R²ООС)R³C=CR⁶(COOR⁴);

(B2) по меньшей мере один мономер (R³ООС)R⁵C=CR⁶(COOR⁴);

(B3) при необходимости по меньшей мере один мономер, выбранный из группы



(HOOC)R⁵C=CR⁶(COOH) (B3a) и

(B3b),

где

R² представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 16-36 атомами углерода,

R³ представляет собой радикал, выбранный из группы, состоящей из:

R^{3a}: неразветвленные 1-алкил радикалы с 1-10 атомами углерода,

R^{3b}: разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода,

R^{3c}: незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода, или

R^{3d}: незамещенные или алкил-замещенные, ароматические углеводородные радикалы с 6-36 атомами углерода,

R⁴ в каждом случае представляет собой радикал, выбранный из группы H, R² и R³ при условии, что по меньшей мере 50 мол.% R⁴ радикалов представляют собой H,

R⁵ и R⁶ соответственно представляют собой H или метил,

доля R³ радикалов из расчета на сумму R² и R³ радикалов составляет 1-49 мол.%,

доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 50 мол.% и

среднемассовая молекулярная масса M_w сополимеров (X) составляет 2000-25000 г/моль.

2. Сополимер (X) по п.1, отличающийся тем, что доля R³ радикалов из расчета на сумму R² и R³ радикалов составляет 5-45 мол.%.

3. Сополимер (X) по п.1 или 2, отличающийся тем, что доля мономеров (B1)+(B2) из расчета на сумму всех мономеров (B) составляет по меньшей мере 95 мол.% и по меньшей мере 95 мол.% R⁴ радикалов представляют собой H.

4. Сополимер (X) по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что R¹ включает неразветвленные алкильные радикалы.

5. Сополимер (X) по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере два различных α-олефина (A) H₂C=CH-R¹, где R¹ представляет собой неразветвленные алкильные радикалы с 18-30 атомами углерода.

6. Сополимер (X) по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере три различных α-олефина (A) H₂C=CH-R¹, где R¹ включает н-октадецил, н-эйкозил и н-докозил радикалы.

7. Сополимер (X) по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что R² представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 18-32 атомами углерода.

8. Сополимер (X) по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере два различных мономера (B1), где R² в каждом случае представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 18-32 атомами углерода.

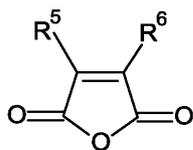
9. Сополимер (X) по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере три различных мономера (B1), где R² радикалы в каждом случае представляют собой н-докозил, н-тетракозил и н-гексакозил радикалы.

10. Сополимер (X) по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что R⁵ и R⁶ радикалы представляют собой H.

11. Способ получения сополимеров (X) по п.1, включающий, по меньшей мере, следующие технологические этапы:

I) получение полимерного реагента путем полимеризации, по меньшей мере, следующих мономеров:

40-60 мол.% α-олефина H₂C=CH-R¹ (A) из расчета на количество всех мономеров, где R¹ представляет собой по меньшей мере один неразветвленный, циклический или разветвленный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал с 14-50 атомами углерода, и 60-40 мол.% (B3b)



, где R⁵ и R⁶ представляют собой H или метил;

где среднечисловая молекулярная масса M_n полимерного реагента составляет 1000-15000 г/моль;

II) полимераналогичная этерификация полимерного реагента, полученного на этапе I, при 130-180°C с использованием по меньшей мере одного спирта R²OH, где R² представляет собой неразветвленный алкильный радикал с 18-36 атомами углерода, и по меньшей мере одного спирта R³OH, выбранного из группы

R^{3a}OH, где R^{3a} представляет собой неразветвленные 1-алкил радикалы с 1-10 атомами углерода,

R^{3b}OH, где R^{3b} представляет собой разветвленные и/или вторичные алкильные радикалы с 4-36 атомами углерода,

R^{3c}OH, где R^{3c} представляет собой незамещенные или алкил-замещенные, циклические алкильные радикалы с 5-18 атомами углерода, и

R^{3d}OH, где R^{3d} представляет собой незамещенный или алкил-замещенный, ароматический углеводородный радикал с 6-36 атомами углерода,

где доля спиртов R³OH из расчета на сумму спиртов R²OH и R³OH составляет 1-49 мол.% и количество спиртов R²OH и R³OH, используемых вместе, составляет 0,5-1,5 моль/моль (B3b).

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что количество спиртов R²OH и R³OH, используемых вместе, составляет 0,8-1,2 моль/моль от мономеров (B3b).

13. Способ по п.11 или 12, отличающийся тем, что технологический этап I осуществляют по меньшей мере в одном алифатическом и/или ароматическом углеводороде с температурой кипения по меньшей мере 175°C и температурой воспламенения ≥60°C.

14. Способ по любому из пп.11-13, отличающийся тем, что технологический этап II осуществляют по меньшей мере в одном алифатическом и/или ароматическом углеводороде с температурой кипения по меньшей мере 175°C и температурой воспламенения ≥60°C.

15. Сополимер (X), получаемый способом по любому из пп.11-14.

16. Композиция в качестве понизителя температуры застывания для неочищенной нефти, минерального масла и/или продуктов из минерального масла, содержащая, по меньшей мере, сополимер (X) по любому из пп.1-10 или 15 и по меньшей мере один органический растворитель (Y).

17. Композиция по п.16, отличающаяся тем, что растворитель представляет собой углеводород.

18. Композиция по п.17, отличающаяся тем, что углеводороды представляют собой алифатические и/или ароматические углеводороды с температурой кипения по меньшей мере 175°C и температурой

воспламенения $\geq 60^{\circ}\text{C}$.

19. Композиция по пп.16-18, отличающаяся тем, что концентрация сополимеров (X) составляет 20-75 мас.% из расчета на сумму всех компонентов композиции.

20. Применение сополимера (X) по любому из пп.1-10 или 15 в качестве понизителя температуры застывания для неочищенной нефти, минерального масла и/или продуктов из минерального масла, при котором по меньшей мере один сополимер (X) по любому из пп.1-10 или 15 добавляют в неочищенную нефть, минеральное масло и/или продукты из минерального масла.

21. Применение сополимера (X) по любому из пп.1-10 или 15 для предотвращения парафиноотложения на поверхностях, контактирующих с неочищенной нефтью, минеральным маслом и/или продуктами из минерального масла, при котором по меньшей мере один сополимер (X) по любому из пп.1-10 или 15 добавляют в неочищенную нефть, минеральное масло и/или продукты из минерального масла.

