(22) Дата подачи заявки 2018.09.10

(51) Int. Cl. C08F 20/18 (2006.01) C08F 2/26 (2006.01) C10M 145/14 (2006.01) C10L 10/16 (2006.01)

(54) ВОДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДИСПЕРСИИ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССАНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ СЫРОЙ НЕФТИ, НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

- (31) 17190394.1
- (32) 2017.09.11
- (33) EP
- (86) PCT/EP2018/074268
- (87) WO 2019/048663 2019.03.14
- **(71)** Заявитель:

БАСФ КОРПОРЕЙШН (US); БАСФ СЕ (DE) (72) Изобретатель:

Пиррунг Франк, Борес Эдвард (DE), Джэксон Дженнифер Энн (US)

(74) Представитель:Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Изобретение относится к водным полимерным дисперсиям, содержащим по меньшей мере один полимер, который можно получить реакцией по меньшей мере одного мономера М1 общей формулы H<sub>2</sub>C=CH-C(O)OR (I), где R представляет собой неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 18 до 22 атомов углерода, и, при необходимости, по меньшей мере одного мономера М2. Кроме того, изобретение относится к способу получения таких водных полимерных дисперсий и их применению в качестве депрессантов температуры застывания сырой нефти, нефти и нефтепродуктов.

# водные полимерные дисперсии, способ их получения и их применение ${\tt B}$ качестве депрессантов температуры застывания сырой нефти, ${\tt H} {\tt E} {\tt A} {\tt A} {\tt E} {\tt A} {\tt A} {\tt E} {\tt A} {\tt E} {\tt A} {\tt E} {\tt A} {\tt A} {\tt E} {\tt A} {\tt A$

#### Описание

Изобретение относится K водным полимерным дисперсиям, содержащим, по меньшей мере, один полимер, который можно получить реакцией реакционноспособных мономеров М, содержащих, по меньшей мере, один мономер M1 общей формулы  $H_2C=CH-C(O)OR(I)$ , представляет собой неразветвленную алкильную содержащую от 18 до 22 атомов углерода и, при необходимости, по меньшей мере, один мономер М2. Кроме того, изобретение относится к способу получения таких водных полимерных дисперсий и их применению в качестве депрессанта температуры застывания и/или ингибиторов воска, и/или диспергатора воска в сырой нефти, нефти и нефтепродуктов.

Подземные нефтяные пласты обычно находятся при относительно высоких температурах. После добычи сырая нефть на поверхности охлаждается в большей или меньшей степени в зависимости от температуры добычи и условий хранения и транспортировки.

Сырая нефть, в зависимости от ее происхождения, имеет различные пропорции восков, которые состоят в основном из длинноцепочечных н-парафинов. В зависимости от типа сырой нефти доля таких парафинов обычно может составлять от 1 до 30 вес. процентов сырой нефти. Когда в процессе охлаждения температура опускается ниже определенного уровня, парафины могут кристаллизоваться, как правило, в форме пластинок. Осажденные парафины значительно ухудшают текучесть нефти. Кристаллы н-парафина в форме пластинок могут образовывать своеобразную карточную структуру, которая охватывает сырую нефть, так что сырая нефть перестает течь, даже если преобладающая часть все еще остается жидкой. Самая низкая температура, при которой образец нефти все еще течет в процессе охлаждения, называется температурой застывания («пределом

текучести»). Для измерения температуры застывания используются стандартные способы испытаний. Осажденные парафины могут блокировать фильтры, насосы, трубопроводы и другие установки или откладываться в резервуарах, что влечет за собой необходимость высокого уровня очистки.

Температура пласта в нефтяных месторождениях обычно выше комнатной температуры, например, составляет от 40 до 100°C. Сырая нефть добывается из таких месторождений, пока она еще теплая, и она естественным образом более или менее охлаждается до комнатной температуры в ходе или после добычи, ДО более низких температур в соответствующих Сырая нефть может иметь климатических условиях. застывания выше комнатной температуры, так ЧТО сырая такого типа может затвердевать в ходе или после добычи.

Известно, что температура застывания сырой нефти может быть снижена с помощью подходящих добавок. Это может предотвратить осаждение парафинов в процессе охлаждения добытой сырой нефти. добавки, во-первых, предотвращают Подходящие образование упомянутых карточных структур и, таким образом, температуру, при которой сырая нефть затвердевает. Кроме того, МОГУТ способствовать образованию добавки мелких, кристаллизованных, неагломерирующихся кристаллов парафина, что обеспечивается бесперебойный транспорт нефти. Такие добавки относятся к депрессантам температуры застывания или улучшителям текучести.

Ингибиторы парафина или ингибиторы воска относятся к тем веществам, которые предназначены для предотвращения осаждения или парафинирования восков на поверхностях, соприкасающихся с сырой нефтью или другими восксодержащими нефтями и/или нефтяными продуктами. Восковые диспергаторы относятся к веществам, которые предназначены для предотвращения агломерации частиц воска.

В WO 03/014170 A1 описаны дисперсии акрилового полимерного латекса в качестве добавок для ингибирования отложений парафина в сырой нефти. Дисперсии могут содержать сорастворители.

WO 2006/075109 A1 относится к водным эмульсиям, подходящим для ингибирования осаждения парафинов, содержащихся в сырой нефти, и в качестве добавок для депарафинирования сырой нефти, например, для получения смазочных масел. Описанные здесь водные эмульсии содержат сополимеры алкил (мет) акрилатов, содержащих от 6 до 60 атомов углерода, при необходимости, дополнительные алкил (мет) акрилаты и/или (мет)акриламиды, сорастворитель или содисперсант поверхностно-активные вещества и/или защитные радикальной Эмульсию получают путем водной ЭМУЛЬСИИ ИЛИ миниэмульсии использованных мономеров компонентов в воде. Миниэмульсионная полимеризация также описана в US 2011/0184121 А1 для приготовления редукторов торможения.

В WO 2014/095408 A1 описано использование полимерных составов в качестве депрессантов для температуры застывания сырой нефти, нефти или нефтепродуктов, причем состав содержит, по меньшей мере, два различных растворителя с температурой вспышки, по меньшей мере,  $60^{\circ}$ С и полимерную композицию. Полимерная композиция может быть получена радикальной полимеризацией, по меньшей мере, одного алкил(мет) акрилата формулы  $H_2$ C=CR $^1$ -COOR $^2$ , где  $R^1$  означает H или метил, а  $R^2$  означает линейный алкильный радикал, содержащий 12-60 атомов углерода, в присутствии, по меньшей мере, одного сополимера сложного этиленвинилового эфира.

WO 2014/095412 A1 относится к полимерным композициям, получаемым радикальной полимеризацией, по меньшей мере, двух различных алкил (мет) акрилатов в присутствии, по меньшей мере, одного сополимера сложного этиленвинилового эфира, и их применению в качестве депрессанта температуры застывания сырой нефти, нефтей или нефтепродуктов. Смесь алкил (мет) акрилатов содержит, по меньшей мере, один алкил (мет) акрилат формулы  $H_2C=C(R^2)COOR^3$ , где  $R^2$  означает  $R^3$  означает линейную алкильную цепь,

содержащую 12-16 атомов углерода, и, по меньшей мере, один алкил (мет) акрилат формулы  $H=C(R^2)-COOR^4$ , где  $R^2$  такой, как определено выше, и  $R^4$  выбран из группы радикалов  $R^{4a}$ ,  $R^{4b}$  и  $R^{4c}$ , где  $R^{4a}$  представляет собой линейную алкильную цепь, содержащую 1-11 атомов углерода,  $R^{4b}$  представляет собой разветвленную алкильную цепь, содержащую 4-60 атомов углерода, и  $R^{4c}$  представляет собой циклический алкильный радикал, содержащий 5-20 атомов углерода.

В ЕР 0 359 601 А1 описано применение водной эмульсии сополимера, содержащего (мет) акрилатный сложный эфир высшего спирта, содержащий 16 - 30 атомов углерода, и этиленненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты, содержащие до 10 атомов углерода, или их ангидриды и, при необходимости, (мет) акрилатные сложные эфиры спиртов с короткой цепью, содержащие до 8 атомов углерода, для снижения температуры застывания и температуры текучести углеводородных смесей.

Международная патентная заявка РСТ / ЕР 2017 / 055423 описывает водные полимерные дисперсии в качестве депрессантов температуры застывания с хорошими свойствами при температуре окружающей среды. Дисперсии содержат поверхностно-активные вещества и защитные коллоиды. Типичные дисперсии содержат модифицированный стиролакрилатный полимер в качестве защитного коллоида и неионое поверхностно-активное вещество (этоксилат насыщенного жирного спирта  $C_{16}C_{18}$  с 18 90 (этиленоксидными) единицами).

Использование сополимеров, включающих сложные (мет)акрилатные эфиры высших спиртов, содержащие, по меньшей мере, 16 атомов углерода, и дополнительные мономеры, например, малеиновый ангидрид или (мет)акриловую кислоту, для снижения температуры застывания и температуры текучести фракций сырой нефти и нефти, содержащих парафины, описаны в DE 38 07 394 A1 и DE 38 07 395.

Несмотря на то, что есть известные депрессионные добавки, все еще существует потребность в дополнительных композициях, снижающих температуру застывания, с улучшенными свойствами при применении.

Известные депрессанты температуры застывания и/или ингибиторы парафина часто являются твердыми или воскоподобными при температуре окружающей среды И поэтому требуют стадии нагревания, чтобы получить их сжиженными. Добавки для нефти обязательно используются на площадках производства сырой нефти. Такими площадками производства также могут быть морские платформы, кроме того, могут быть которые, расположены холодных регионах, например, в Арктике. Депрессанты температуры застывания обычно поставляются В виде концентрированных растворов и могут быть приготовлены для применения желаемым образом пользователями на месте. Поставляемые продукты должны быть жидкими, чтобы избежать плавления на месте, и растворы должны оставаться стабильными в также течение длительного периода времени и не иметь тенденции к разделению фаз, так что храниться с большой простотой. Кроме повышенной температуре, такой как 50°С, депрессанты температуры застывания, содержащие составы в виде дисперсий, могут проявлять склонность к образованию пены или седиментации. Также растворы могут кристаллизоваться при комнатной температуре в органических жидкостях, и для обеспечения их в жидкой форме требуется нагрев.

Поэтому задачей данного изобретения является создание депрессанта температуры застывания улучшенными С характеристиками обработки, предпочтительно при температуре, окружающей среды температуре и особенно также при повышенной температуре и хороших свойствах депрессии температуры застывания. Также задачей данного изобретения является создание улучшенных ингибиторов воска и/или диспергаторов воска или, по меньшей мере, с аналогичными свойствами ингибирования воска по сравнению с уровнем техники.

Эта задача достигается с помощью водной полимерной дисперсии, содержащей воду и

- а) от 10 до 60 вес. процентов, в пересчете на всю дисперсию, по меньшей мере, одного полимера Р, получаемого при реакции реакционноспособных мономеров М, где реакционноспособный мономер М содержит
  - от 50 до 100 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера M1 общей формулы (I)

## $H_2C=CH-C(O)OR(I)$ ,

- в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 18 до 22 атомов углерода; и
- от 0 до 50 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера M2, который отличается от мономера M1,

причем, количества мономеров M1 и M2 приведены в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M;

где полимер Р имеет средневесовой молекулярный вес  $M_{\rm w}$  от 20000 до 150000 г/моль;

и где полимер Р присутствует в виде частиц, имеющих средний размер частиц  $d_{50}$  от 50 нм до 1000 нм;

- b) от 5 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешиваемого с водой растворителя;
- с) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- d) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества.

Еще одним аспектом данного изобретения является способ приготовления водной дисперсии полимера.

Еще одним аспектом изобретения является использование водной полимерной дисперсии в качестве депрессора температуры застывания сырой нефти, нефти и нефтепродуктов.

Было обнаружено, ЧТО водная полимерная дисперсия данному изобретению обладает хорошими свойствами при применении с учетом снижения температуры застывания и безопасности при применении и, кроме того, обладает хорошими характеристиками при В особенности, воздействие более обращении с ней. температур, таких как 50°C во время транспортировки и хранения, оказывает негативного влияния на свойства. В частности, данная водная полимерная дисперсия является жидкой идп температуре окружающей среды, благодаря чему свойства обработки Кроме того, полимерная дисперсия имеет содержание твердого вещества и, следовательно, имеет пониженное содержание растворителя.

# Водная полимерная дисперсия

Водная полимерная дисперсия согласно данному изобретению содержит

- а) от 10 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного полимера Р;
- b) от 5 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешиваемого с водой растворителя;

- с) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- d) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества.

Водная полимерная дисперсия может содержать один или более дополнительных компонентов, отличных от компонентов a), b), c) и d).

дополнительного компонента является инициатор полимеризации, который используется в качестве триггера для полимеризации реакционноспособных мономеров М с образованием, по меньшей мере, одного полимера Р. В зависимости от используемых количеств и природы конкретного инициатора, водная дисперсия может содержать от 0,1 до 5 вес. процентов, полимера предпочтительно  $\circ$ T 0,1 ДО 4 вес. процентов, особенно предпочтительно 0,2 3,0 вес. процентов более  $\circ$ T ДО И предпочтительно от 0,2 до 2,5 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособных мономеров М, по меньшей мере, одного инициатора полимеризации. В контексте полимерной дисперсии термин «инициатор полимеризации» относится инициатору полимеризации В той форме, используется для начала полимеризации, а также в той форме, которой он присутствует после реакции полимеризации, то есть в форме продуктов его разложения и других модифицированных форм. Инициирование может быть осуществлено с использованием способов, хорошо известных специалистам в данной области, таких как термическое разложение инициатора или разложение, инициируемое окислительно-восстановительным партнером.

Водная полимерная дисперсия согласно изобретению, конечно, содержит воду в таком количестве, что все компоненты дисперсии, включая воду, вместе составляют 100 вес. процентов.

Предпочтительно количество воды составляет от 1 до 79,9 вес. процентов, более предпочтительно от 10 до 60 вес. процентов, еще более предпочтительно от 20 до 50 вес. процентов, наиболее предпочтительно составляет от 30 до 40 вес. процентов.

В предпочтительном варианте осуществления полимерная композиция согласно изобретению состоит из воды и компонентов a), b), c), d) и добавок, необходимых для полимеризации.

Подходящим ДЛЯ водной полимерной дисперсии является использование дистиллированной воды, водопроводной воды или деионизированной воды, предпочтительными являются дистиллированная вода И деионизированная вода, особенно предпочтительно используется деионизированная вода.

В предпочтительном варианте осуществления весовые количества а) -d) в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии составляют от 10 до 50% а), от 5 до 20% b), от 10 до 30% c) и от 1% до 10% d); более предпочтительно от 20 до 40% a), от 10 до 15% b), от 15 до 20% c) и от 1 до 5% d).

#### Полимер Р

полимерная дисперсия согласно данному изобретению содержит от 10 до 60 вес. процентов, предпочтительно от 10 до 50 предпочтительно 15 процентов, более  $\circ$ T ДО процентов, еще более предпочтительно от 25 до 40 вес. процентов, наиболее предпочтительно от 25 до 35 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного полимера Р. Разумеется, дисперсия согласно данному изобретению может содержать два или более разных полимеров Р, например, три, четыре или пять разных полимеров Р.

По меньшей мере, один полимер P получают путем реакции, то есть путем полимеризации реакционноспособных мономеров M, где реакционноспособные мономеры M содержат, по меньшей мере, один

мономер M1 и, при необходимости, по меньшей мере, один мономер M2, который отличается от мономера M1.

Соответственно, полимер Р представляет собой гомополимер М1, сополимер двух или более разных мономеров М1, сополимер одного М1 и одного или нескольких М2 или сополимер более чем одного М1 и одного или нескольких М2. Предпочтительно, полимер Р представляет собой сополимер двух или более, особенно трех, мономеров М1, сополимер двух или более, особенно трех, М1 и одного или нескольких (особенно одного) М2.

Термин «реакционноспособные мономеры M» по смыслу данного изобретения относится к мономерам M, которые полимеризуются в условиях реакции, преобладающих при получении полимера P.

Реакционноспособный мономер М может составлять до 50 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособных мономеров М, предпочтительно до 39 вес. процентов, более предпочтительно до 28 вес. процентов, еще более предпочтительно до 17 вес. процентов, наиболее предпочтительно до 6 вес. процентов других мономеров, отличных от мономеров М1 и М2. Однако в особенно предпочтительных вариантах осуществления реакционноспособные мономеры М состоят из мономеров М1 и М2.

По меньшей мере, один полимер P получают реакцией реакционноспособных мономеров M, включающих, предпочтительно состоящих из

от 50 до 100 вес. процентов, предпочтительно от 60 до 99 вес. процентов, более предпочтительно от 70 до 98 вес. процентов, еще более предпочтительно от 80 до 97 вес. процентов, особенно предпочтительно от 90 до 96 вес. процентов и, например, 95 вес. процентов хотя бы одного мономера М1 общей формулы (I); и

от 0 до 50 вес. процентов, предпочтительно от 1 до 40 вес. процентов, более предпочтительно от 2 до 30 вес. процентов, еще более предпочтительно от 3 до 20 вес. процентов, особенно предпочтительно от 4 до 10 вес. процентов и, например, 5 вес. процентов, по меньшей мере одного мономера М2, который отличается от мономера М1,

где количество каждого мономера M1 и M2 приведено в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M.

По меньшей мере, один полимер P получают реакцией реакционноспособных мономеров M, включающих, предпочтительно состоящих из

- от 50 до 100 вес. процентов, предпочтительно от 60 до 100 вес. процентов, более предпочтительно от 70 до 100 вес. процентов, еще более предпочтительно от 80 до 100 вес. процентов, особенно предпочтительно от 90 до 100 вес. процентов и, например, 95 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера М1 общей формулы (I); и
- от 0 до 50 вес. процентов, предпочтительно от 0 до 40 вес. процентов, предпочтительно от 0 до 30 вес. процентов, более предпочтительно от 0 до 20 вес. процентов, особенно предпочтительно от 0 до 10 вес. процентов и, например, 5 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера М2, который отличается от мономера М1,

где количество каждого мономера M1 и M2 приведено в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M.

По меньшей мере, один мономер М1 имеет общую формулу  $H_2C=CH-C(O)OR$  (I), где R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 18 до 22 атомов углерода.

По меньшей мере, один мономер M1 может содержать только один мономер M1 или смесь двух или более разных мономеров M1.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, один мономер М1 представляет собой смесь, включающую, предпочтительно состоящую из

- от 40 до 55 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономеров М1 формулы (I), где R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 18 атомов углерода;
- от 10 до 15 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономеров М1 формулы (I), где R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 20 атомов углерода; и
- от 35 до 45 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономеров М1 формулы (I), где R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 22 атома углерода.

Приведенная выше предпочтительная смесь, например, доступна в виде бегенилакрилата фирмы BASF SE (BEA 1822, BEA 1822 F).

Предпочтительные мономеры M2 выбирают из группы, состоящей из акрилатных мономеров общей формулы (II)

$$H_2C=CH-C(O)OR^3$$
 (II),

в которой  $R^3$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости, замещенную гидроксильной группой;

метакрилатных мономеров общей формулы (III)

$$H_2C=C(CH_3)-C(O)OR^4(III)$$
,

в которой  $R^4$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости, замещенную гидроксильной группой;

и винильных ароматических мономеров, таких как, например, стирол, винилтолуол и альфа-метилстирол.

В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере, один мономер M2 представляет собой акрилатный мономер общей формулы (II) или метакрилатный мономер общей формулы (III), особенно предпочтительными являются акрилатные мономеры общей формулы (II).

В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере, один мономер M2 представляет собой мономер общей формулы (II), где  $\mathbb{R}^3$ представляет собой разветвленную или неразветвленную алкильную 4 содержащую  $\circ$ T ДО 8 атомов углерода. предпочтительно R3 означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую 4 или 8 атомов углерода. Особенно предпочтительно  $R^3$ означает разветвленную алкильную содержащую 8 атомов углерода, или неразветвленную алкильную цепь, содержащую 4 атома углерода. Таким образом, в особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, один мономер М2 представляет собой бутилакрилат или 2этилгексилакрилат.

Предпочтительно, по меньшей мере, один мономер M2 представляет собой стирол, 2-этилгексилакрилат, метилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат или н-бутилакрилат.

По меньшей мере, один мономер M2 может содержать только один мономер M2 или смесь двух или более разных мономеров M2. В особенно предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере, один мономер M2 включает исключительно один мономер M2.

В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере, один полимер Р можно получить реакцией исключительно мономеров М1 общей формулы (I). В другом предпочтительном варианте

осуществления, по меньшей мере, один полимер Р получают реакцией мономеров M1 общей формулы (I) и одного мономера M2.

Таким образом, полученный полимер P содержит мономерные звенья, по меньшей мере, одного мономера M1 и, при необходимости, мономерные звенья, по меньшей мере, одного, предпочтительно одного мономера M2.

В одном варианте осуществления полимер Р согласно изобретению относится к полимеру, содержащему мономерные звенья только одного мономера М1. В дополнительном варианте осуществления полимер Р содержит мономерные звенья из двух или более разных мономеров М1. В предпочтительном варианте осуществления полимер Р содержит мономерные звенья из трех или более, особенно предпочтительно трех, разных мономеров М1 общей формулы (I).

В другом варианте осуществления полимер Р относится к полимеру, содержащему мономерные звенья только одного мономера мономерные звенья только одного мономера М2. В другом варианте осуществления полимер Р относится K полимеру, содержащему мономерные звенья двух или более разных мономеров Μ1 ИЛИ более мономерные звенья двух разных мономеров предпочтительном варианте осуществления полимер Р содержит мономерные звенья, по меньшей мере, трех, предпочтительно трех разных мономеров M1 общей формулы (I) и одного мономера M2.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, меньшей мере, один полимер Р согласно изобретению содержит мономерные звенья из трех разных мономеров М1, где три разных мономера M1 представляют собой мономеры M1 формулы (I), где R означает неразветвленную алкильную цепь содержащую 18 атомов M1 формулы (I)R мономеры где неразветвленную алкильную цепь, содержащую 20 атомов углерода; и означает неразветвленную формулы (I)**,** где R мономеры Μ1 алкильную цепь, содержащую 22 атома углерода.

Полимер Р присутствует в водной дисперсии полимера в виде частиц, имеющих средний размер частиц  $d_{50}$  от 50 нм до 1000 нм, предпочтительно от 75 нм до 400 нм, более предпочтительно от 100 нм до 300 нм и еще более предпочтительно от 100 нм до 250 нм, наиболее предпочтительно от 125 до 210 нм.

Определение среднего размера частиц  $d_{50}$  предпочтительно может быть осуществлено с помощью колоночной гидродинамической хроматографии (КДХ). Специалисты в данной области знакомы с указанным способом.

Определение среднего размера частиц  $d_{50}$  с помощью КДХ может быть проведено, например, с использованием анализатора распределения частиц по размерам типа PL-PSDA фирмы Polymer Laboratories, работающего ПО принципу гидродинамической хроматографии набивной колонкой. Для этого элюент непрерывно прокачивается через систему с постоянной скоростью потока. Компоненты образца разделяются механизмом КДХ в картридже, а их концентрация измеряется У $\Phi$ -детектором, например, на длине волны 254 нм. Система откалибрована с использованием тэжом быть ряда стандартов размеров частиц.

В качестве набивной колонки может быть использован картридж PL0850-1020 (до 1200 нм), заполненный полистирольными шариками. Элюент прокачивают через систему с постоянной скоростью потока (например, 2 мл/мин, при давлении 3 МПа). Перед началом измерения образец обычно фильтруют и разбавляют (поглощение 0,3 УЕ (условных единиц) / единица объема).

Элюент обычно содержит поверхностно-активные вещества и соли в деминерализованной воде. Образцовый элюент содержит

- 0,24 г/л дигидрофосфата натрия,
- 0,5 г/л додецилсульфата натрия
- 2 г/л полиоксиэтилен (23) лаурилового эфира (Brij®35)
- 9,2 г/л азида натрия,

и имеет значение рН около 5,5-6.

Полимер Р по изобретению имеет средневесовой молекулярный вес  $M_{\rm w}$  от 20000 до 150000 г/моль, предпочтительно от 20000 до 100000 г/моль.

Как определить средневесовой молекулярный вес известно специалистам в данной области техники и, в частности, проводится гель-проникающей хроматографией (ГПХ) в соответствии со стандартом DIN 55672-1: 1995-02, соответственно, эксклюзионной хроматографией по размеру (ЭХР), с использованием стандартных полимеров с определенным молекулярным весом.

## Смешивающийся с водой растворитель

Водная дисперсия согласно изобретению содержит от 5 до 60 вес. процентов, предпочтительно от 5 до 20 вес. процентов, особенно предпочтительно от 10 до 15 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешивающегося с водой растворителя.

Примеры смешивающихся с водой растворителей включают, в частности, спирты, такие как моноспирты, например, метанол, этанол и н-пропанол, и гликоли, например, этиленгликоль и его производные, бутилэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, бутилдиэтиленгликоль или бутилтриэтиленгликоль.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, один смешивающийся с водой растворитель представляет собой гликоль, особенно предпочтительно 1,2-пропиленгликоль.

### Ионное поверхностно-активное вещество

Водная полимерная дисперсия содержит от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, предпочтительно от 1 до 10 вес. процентов, особенно предпочтительно от 1 до 5 вес. процентов, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества.

Полимеризацию проводят в присутствии, по меньшей мере, одного или нескольких ионных поверхностно-активных веществ, которые помогают поддерживать дисперсию мономеров в водной среде.

Монные поверхностно-активные вещества или поверхностно-активные вещества представляют собой анионные или катионные, или в случае, если присутствует более одного ионного поверхностно-активного вещества - смесь обоих. Предпочтительно, ионное поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество.

Обычными анионными поверхностно-активными веществами являются, например, соли щелочных металлов и аммония алкилсульфатов (алкильный радикал:  $C_8$  -  $C_{12}$ ), серных моноэфиров этоксилированных алканолов (степень ЭО: от 3 до 30, алкильный радикал:  $C_{12}$  -  $C_{18}$ ) и этоксилированные алкилфенолы (степень ЭО: от 3 до 50, алкильный радикал:  $C_4$  -  $C_{12}$ ), алкилсульфоновых кислот (алкильный радикал:  $C_{12}$  -  $C_{18}$ ) и алкиларилсульфоновых кислот (алкильный радикал:  $C_9$  -  $C_{18}$ ).

Подходящие анионные поверхностно-активные вещества далее включают соединения общей формулы (Ia)

$$R^1$$
 $SO_3M^1$ 
 $SO_3M^2$ 

в которой  $R^1$  и  $R^2$  означают H атомы или  $(C_4 - C_{24})$ -алкилы которые не являются атомами H одновременно, а  $M^1$  и  $M^2$  могут быть ионами

щелочных металлов и/или ионами аммония. В общей формуле (Ia)  $R^1$  и  $R^2$  предпочтительно означают линейные или разветвленные алкильные содержащие 6 - 18 атомов углерода, предпочтительно содержащие 6, 12 и 16 атомов углерода водород, при условии, что  $R^1$  и  $R^2$  одновременно не означают Н атом.  $M^1$  и  $M^2$ , каждый, предпочтительно означают натрий, калий или аммоний, из которых особенно предпочтительным является натрий. Особенно предпочтительными являются соединения (Ia), в которых  $M^1$ и  $ext{M}^2$  оба представляют собой натрий,  $ext{R}^1$  означает разветвленный алкильный радикал, содержащий 12 атомов углерода и  $R^2$  означает атом Н или R1. Часто используются смеси технических сортов, которые содержат от 50 до 90 вес. процентов моноалкилированного например, Dowfax® 2A1 (торговая марка Chemical Company). Соединения (I) являются общеизвестными, например, из патента США № 4,269,749 и коммерчески доступны.

Подходящими катионно-активными поверхностно-активными веществами обычно являются первичные, вторичные, третичные или четвертичные аммониевые соли, которые содержат ( $C_6 - C_{18}$ )-алкил, алкиларил или гетероциклил, соли алканоламмония, соли пиридиния, СОЛИ оксазолиния, СОЛИ , кинипоформ СОЛИ тиазолиния, а также соли оксидов аминов, соли хинолиния, соли изохинолиния, соли тропилия, соли сульфония и соли фосфония. К которые следует упомянуть, ОТНОСЯТСЯ додециламмония или соответствующий сульфат, сульфаты или ацетаты различных СЛОЖНЫХ эфиров 2-(N,N,Nтриметиламмоний) этилпарафиновых кислот, сульфат цетилпиридиния, сульфат N-лаурилпиридиния, а также сульфат Nцетил-N, N, N-триметиламмония, сульфат N-додецил-N, N, N-триметиламмония, сульфат N-октил-N, N, N-триметиламмония, сульфат N, Nдистеарил-N, N-диметиламмония, а также геминальные поверхностноактивные вещества дисульфат N, N-(лаурилдиметил) этилендиамина, этоксилированного таловалкил N-метиламмония этоксилированный олеиламин (например, Uniperol® AC фирмы BASF около 11 этиленоксидных групп). Многочисленные другие примеры приведены в книге H. Stache, Tensid-Taschenbuch, CarlHanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981 и в книге McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Полезно, когда анионные контргруппы имеют очень низкую нуклеофильность, например, перхлорат, сульфат, фосфат, нитрат и карбоксилаты, например, ацетат, трифторацетат, трихлорацетат, пропионат, оксалат, цитрат, бензоат, а также конъюгированные анионы органосульфоновых кислот, например метилсульфонат, трифторметилсульфонат и пара-толуолсульфонат, далее тетрафторборат, тетрафенилборат, тетракис(пентафторфенил)борат, тетракис[бис(3,5-трифторметил)фенил]борат, гексафторарсенат или гексафторантимонат.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество, предпочтительно общей формулы (IV)

$$R^{5}$$
-O-(D)<sub>1</sub>-(B)<sub>m</sub>-(A)<sub>n</sub>-XY<sup>-</sup>M<sup>+</sup> (IV), в которой

- $R^5$  означает линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический и/или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 8 до 30 атомов углерода,
- А означает этиленокси-группу,
- В означает пропиленокси-группу, и
- D означает бутиленокси-группу,
- 1 имеет значения от 0 до 30,
- м имеет значения от 0 до 30 и
- n имеет значения от 0 до 30,
- X означает  $(CH_2)_a[C(0)]_b(CH_2)_c$ , где а и с независимо один от другого имеют значения от 0 до 4 и b имеет значение 0 или 1;
- $M^+$  означает катион, и
- $Y^{-}$  выбирают из группы  $SO_{3}^{-}$ ,  $PO_{3}^{2}$  и  $C(0)O^{-}$ , где

группы A, B и D могут быть распределены случайным образом, попеременно или в виде двух, трех, четырех или более блоков в

любой последовательности, и где сумма 1 + m + n находится в интервале от 0 до 30.

Радикал  $R^5$  означает линейный или разветвленный (предпочтительно с линейной цепью) алифатический и/или ароматический (предпочтительно алифатический) углеводородный радикал, содержащий от 8 до 30 атомов углерода, предпочтительно от 8 до 22 атомов углерода, более предпочтительно от 10 до 20 атомов углерода, наиболее предпочтительно от 10 до 18 атомов углерода.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения радикал  $R^5$  представляет собой  $C_{13}C_{15}$ -оксоспирт (предпочтительно 67%  $C_{13}$  и 33%  $C_{15}$ ).

В приведенной выше формуле (IV) А означает этиленокси-группу, В означает пропиленокси-группу, а D означает бутиленокси-группу.

В определенной выше общей формуле 1, m и n представляют собой целые числа. Однако специалистам в области полиалкоксилатов определение очевидно, ЧТО ЭТО является определением единственного поверхностно-активного вещества в каждом случае. В случае присутствия смесей поверхностно-активных веществ или поверхностно-активных веществ, составов которые содержат множество поверхностно-активных веществ общей формулы, числа 1, m и n, каждый, представляют собой средние значения для всех молекул поверхностно-активных веществ, поскольку алкоксилирование спирта этиленоксидом и/или пропиленоксидом и/или бутиленоксидом в каждом случае обеспечивает определенное распределение по длинам цепей. Это распределение можно описать характеристикой, известной в принципе как полидисперсность D. D  $= M_{w}/M_{n}$  - это отношение средневесового молекулярного веса и среднечисленного молекулярного веса. Полидисперсность может быть определена с помощью методов, известных специалистам в данной области, например, с помощью гель-проникающей хроматографии.

В приведенной выше общей формуле 1 имеет значения от 0 до 30, предпочтительно 0 или 1, более предпочтительно 0.

В приведенной выше общей формуле m имеет значения от 0 до 30, предпочтительно от 0 до 3, более предпочтительно 0.

В приведенной выше общей формуле n имеет значения от 0 до 30, предпочтительно от 1 до 30, более предпочтительно от 2 до 10.

Согласно изобретению сумма 1 + m + n представляет собой число в интервале от 0 до 30, предпочтительно в интервале от 1 до 30, более предпочтительно в интервале от 1 до 10.

Этиленокси- (A), пропиленокси- (B) и бутиленокси-группа (ы) (D) распределены случайным образом, попеременным образом или находятся в виде двух, трех, четырех, пяти или более блоков в любой последовательности.

(IV) X приведенной выше общей формуле означает  $(CH_2)_a[C(0)]_b(CH_2)_c$ , где а и с независимо один от другого имеют 0 до 4 И b имеет значения О или предпочтительном варианте осуществления a, b и с равны 0, является простой химической связью. предпочтительном варианте осуществления а равно 0, b равно 0 и с равно 1 или 2. В другом предпочтительном варианте осуществления а равно 0, b равно 1 и с равно 2.

В цитируемом уровне техники часто нет конкретной информации относительно описания  $C_4$ -эпоксидов. Обычно это может означать 1,2-бутиленоксид, 2,3-бутиленоксид, изобутиленоксид и смеси этих соединений. Состав обычно зависит от используемого  $C_4$ -олефина и в определенной степени от процесса окисления. Однако 1,2-бутиленоксид является предпочтительным.

В приведенной выше общей формуле Y означает  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2^-}$  или  $C(O)O^-$  . В случае, когда a, b, c = 0,  $SO_3^-$  и  $PO_3^{2^-}$  приводят к сульфатным

и фосфатным группам. В случае, когда c = 0 и а и/или c > 0, b = 0,  $SO_3^-$  и  $PO_3^{2-}$  приводят к сульфонатным и фосфонатным группам.

Предпочтительно  $Y = SO_3^-$ , со значениями a = 0, b = 0, c = 0 или от 1 до 4 (предпочтительно 1 или 2), предпочтительно c = 0.

Предпочтительно  $Y = PO_3^{2-}$ , со значениями a = 0, b = 0, c = 0 или от 1 до 4 (предпочтительно 1 или 2), предпочтительно c = 0.

Предпочтительно,  $Y = C(0)0^-$ , со значениями a = 0, b = 0, c = 1 или 2; или a = 0, b = 1, c = 1 или 2; предпочтительно a = 0, b = 1, c = 1 или 2.

В приведенной выше формуле  $M^+$  означает катион, предпочтительно катион, который выбирают из группы, включающей  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $Mq^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . Предпочтительно  $M^+$  означает  $Na^+$ .

Предпочтительно, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество общей формулы (IVa)

$$R^5$$
-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>XY (IVa),

в которой  $R^5$ , n, X и Y имеют указанные выше значения.

В особенно предпочтительном варианте осуществления данного изобретения, по меньшей мере, одно анионное поверхностно-активное вещество общей формулы (IV) означает  $C_{13}C_{15}$ -О- $(CH_2CH_2O)_5$ -  $SO_3Na$  или  $-PO_3Na_2$ , например, его можно приобрести как Lutensol® AO5 у фирмы BASF SE или  $H-C_{12}$ -О- $(CH_2CH_2O)_4$ -SO<sub>3</sub>Na, например, его можно приобрести как Disponil® FES 32 у фирмы BASF SE.

## Другие поверхностно-активные вещества

Водная полимерная дисперсия согласно данному изобретению может содержать другие поверхностно-активные вещества, отличные от

указанных выше ионных поверхностно-активных веществ. Примерами таких являются неионные поверхностно-активные вещества.

Обычными неионными поверхностно-активными веществами являются, например, этоксилированные моно-, ди- и триалкилфенолы (степень 30: от 3 до 50, алкильный радикал: от  $C_4$  до  $C_{12}$ ), а также этоксилированные жирные спирты (степень 30: от 3 до 80, алкильный радикал: от  $C_8$  до  $C_{36}$ ). Примерами их являются марки Lutensol® A (этоксилаты жирных спиртов  $C_{12}C_{14}$ , степень 30: от 3 до 8), марки Lutensol® AO (этоксилаты оксо-процесса спирта  $C_{13}C_{15}$ , степень 30: от 3 до 30), марки Lutensol® AT (этоксилаты жирных спиртов  $C_{16}C_{18}$ , степень 30: от 3 до 30) от 3 до 300 от 31 до 301 и марки To Lutensol® (этоксилаты оксо-процесса спирта 30: от 33 до 301 и марки To Lutensol® (этоксилаты оксо-процесса спирта 30; от 33 до 30 фирмы BASF SE.

Однако предпочтительно, чтобы водная полимерная дисперсия полимера согласно данному изобретению не содержала неионных поверхностно-активных веществ.

### Гидрофобный органический растворитель

Водная полимерная дисперсия в соответствии с изобретением предпочтительно содержит от 5 до 40 вес. процентов, более предпочтительно от 10 до 30 вес. процентов и особенно предпочтительно от 15 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя.

В предпочтительном варианте осуществления весовое соотношение, по меньшей мере, одного полимера Р и, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя составляет, по меньшей мере, 1 : 1, предпочтительно водная полимерная дисперсия содержит больше полимера Р, чем гидрофобного органического растворителя.

По меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель должен быть неполимеризуемым и может оказывать значительное регулирующее действие в ходе свободнорадикальной полимеризации, например, регулирование молекулярно-весового распределения, по меньшей мере, одного полимера Р.

Предпочтительно, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представляет собой ароматический или алифатический углеводород или их смесь.

Примеры подходящих растворителей включают насыщенные алифатические углеводороды, насыщенные алифатические спирты или сложные эфиры насыщенных алифатических карбоновых кислот и насыщенных алифатических спиртов.

Предпочтительные растворители имеют температуру вспышки не менее 60°С. Примеры спиртов включают алифатические спирты, содержащие, по меньшей мере, 8 атомов углерода, такие как 1-октанол, 1деканол или 1-додеканол. Примеры сложных эфиров включают сложные эфиры насыщенных жирных кислот, содержащих, по меньшей мере, 8 алифатическими атомов углерода, с насыщенными метилстеарат. Технические например, метиллаурат ИЛИ различных алифатических сложных эфиров коммерчески доступны. В другом варианте осуществления изобретения можно использовать сложные эфиры алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, например, сложные диалкиловые эфиры циклогексан-1,2дикарбоновой кислоты, такие как диизононилциклогексан-1,2дикарбоксилат.

предпочтительном варианте осуществления изобретения, ПО растворитель выбирают меньшей мере, ОДИН ИЗ насьщенных алифатических растворителей или смесей растворителей, имеющих температуру вспышки, по меньшей мере, 60°С. Это могут быть парафиновые или нафтеновые, то есть насыщенные циклические углеводороды. Насыщенные алифатические углеводороды, имеющие 60°С, являются температуру вспышки, по меньшей мере,

высококипящими и обычно имеют температуру кипения, по меньшей мере,  $175\,^{\circ}\mathrm{C}$ .

Примеры подходящих углеводородов включают н-ундекан (температура температура кипения 196°C) 60°C, вспышки ИЛИ н-додекан (температура вспышки 71 $^{\circ}$ С, температура кипения 216 $^{\circ}$ С). Можно предпочтительно использовать технические смеси углеводородов, например, смеси парафиновых углеводородов, смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов или смеси изопарафинов. Специалистам в данной области техники очевидно, что технические смеси могут все еще содержать небольшие остатки ароматических или ненасыщенных ароматических ненасыщенных углеводородов. Содержание и/или обычно составлять углеводородов должно, однако, < 1 < 0,5 предпочтительно вес. процента более предпочтительно < 0,1 вес. процента.

Технические смеси насыщенных алифатических растворителей являются коммерчески доступными, например, технические смеси серии Shellsol $\otimes$ D или серии Exxsol $\otimes$ D.

Разумеется, также можно использовать смеси различных гидрофобных органических растворителей. В предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель включает исключительно насыщенные алифатические растворители или смеси растворителей.

Для осуществления изобретения, кроме TOPO, быть использованы ароматические растворители или смеси растворителей, предпочтительно имеющие температуру вспышки по меньшей мере 60°С. Такие углеводороды являются высококипящими и обычно имеют менее 175°С. температуру кипения не В принципе, ОНЖОМ использовать любые ароматические углеводороды с температурой вспышки, по меньшей мере, 60°С, например, нафталин. Можно с предпочтением использовать технические смеси ароматических углеводородов. растворителей Технические смеси ароматических имеются в продаже, например, технические смеси серии Shellsol®A или серии Solvesso®.

Также предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представлял собой толуол или ксилол.

Предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представляет собой ароматический или алифатический углеводород или их смесь.

Предпочтительно, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представляет собой, по меньшей мере, один насыщенный алифатический растворитель, по меньшей мере, один ароматический растворитель или смесь двух или более из них, при условии, что, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель имеет температуру вспышки, по меньшей мере,  $60^{\circ}$ С, или толуол или ксилол.

Особенно предпочтительно, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представляет собой, по меньшей мере, один насыщенный алифатический растворитель, по меньшей мере, один ароматический растворитель или смесь двух или более из них, при условии, что по меньшей мере один гидрофобный органический растворитель имеет температуру вспышки, по меньшей мере,  $60^{\circ}$ C.

## Защитный коллоид

В одном варианте осуществления изобретения водная полимерная дисперсия по данному изобретению может содержать менее 10%, более предпочтительно менее 5%, еще более предпочтительно менее 3%, еще более предпочтительно менее 1%, особенно предпочтительно менее 0,1%, в пересчете на вес общего количества мономеров M, по меньшей мере, одного защитного коллоида или дисперсия не содержит защитных коллоидов, в частности, одного или нескольких защитных коллоидов, описанных ниже.

Неожиданно было обнаружено, что для высокотемпературных свойств водной полимерной дисперсии присутствие защитного коллоида является неблагоприятным. Соответственно, предпочтительно, чтобы дисперсия содержала менее 10% защитного коллоида, более предпочтительно не содержит защитных коллоидов.

По меньшей мере, один защитный коллоид может присутствовать в дисперсии полимера, поскольку полимер Р может получен в присутствии защитного коллоида, который действует в качестве стабилизатора во время полимеризации реакционноспособных мономеров М. Однако ввиду неблагоприятного на высокотемпературные свойства, особенно транспортировке и хранении, при температуре, по меньшей мере, 50°C, предпочтительно обеспечить дисперсию только с небольшим количеством или без защитного коллоида.

Защитный коллоид представляет собой водорастворимое полимерное соединение, которое при сольватации способно стабилизировать дисперсии водонерастворимых полимеров. В отличие от эмульгатора и/или поверхностно-активных веществ они обычно не межфазное натяжение между частицами полимера И водой. Среднечисленный молекулярный вес защитного коллоида может составлять более 1000 г/моль или более 2000 г/моль и может быть 50000 г/моль или менее 10000 г/моль. Например, среднечисленный молекулярный вес защитного коллоида составлять от 1000 до 100000 г/моль, от 5000 до 50000 г/моль или от 10000 до 20000 г/моль.

Подробное описание защитных коллоидов приведено в книге Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume XIV / 1, Makromolekulare Stoffe [Macromolecular compounds], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, р. 411 - 420. Рассматриваемые защитные коллоиды включают, например, амфифильные полимеры, которые содержат гидрофобные группы и гидрофильные группы. Это могут быть природные полимеры, такие как крахмал, или синтетические полимеры.

Защитный коллоид может быть образован из, по меньшей мере, процентов неионных основных мономеров, более описанных ниже, а также из мономеров второго типа, выбираемых из защитный мономеров этиленненасыщенных кислот. Кроме TOPO, коллоид тэжом быть, при необходимости, образован ИЗ дополнительных мономеров, таких как неионные мономеры. Защитный коллоид может быть образован из от 40 до 80 вес.процентов или из от 50 до 80 вес. процентов основных мономеров, выбранных из группы, состоящей из  $(C_1 - C_{20})$ алкил (мет) акрилатов, сложных виниловых эфиров карбоновых кислот, содержащих до 20 углерода, винилароматических соединений, содержащих до 20 атомов углерода, этиленненасыщенных нитрилов, винилгалогенидов, сложных виниловых эфиров спиртов, содержащих от 1 до 10 атомов углерода, алифатических углеводородов, содержащих от 2 до углерода и одну или две двойные связи, и смесей этих мономеров.

Основными мономерами для защитного коллоида являются, например, сложные алкиловые эфиры (мет) акриловой кислоты с  $(C_1-C_{10})$  алкильным радикалом, такие как метилметакрилат, метилакрилат, нбутилакрилат, этилакрилат, 2-этилгексилакрилат И XNсмеси. мономерами могут ОСНОВНЫМИ быть смеси алкиловых эфиров (мет) акриловой кислоты. Сложные виниловые эфиры карбоновых кислот, содержащие от 1 до 20 атомов включают, например, виниллаурат, винилстеарат, винилпропионат, сложные виниловые эфиры версатиковой кислоты, винилацетат и их смеси. Подходящие винилароматические соединения включают стирол, альфа- и пара-метилстирол, альфа-бутилстирол, 4-н-бутилстирол, 4-н-децилстирол, винилтолуол и их смеси. Примеры нитрилов включают акрилонитрил И метакрилонитрил. Винилгалогениды включают этиленненасыщенные соединения, замещенные фтором или бромом, такие как винилхлорид и винилиденхлорид. Простые виниловые эфиры включают, например, виниловые спиртов, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, такие как винилметиловый эфир винилизобутиловый эфир. Углеводороды, И содержащие от 4 до 8 атомов углерода и две олефиновые двойные связи, включают бутадиен, изопрен и хлоропрен. В некоторых вариантах осуществления основные мономеры для защитного коллоида включают  $(C_1-C_{10})$ -алкилакрилаты и -метакрилаты и или  $(C_1-C_8)$ -алкилакрилаты и -метакрилаты, винилароматические соединения, такие как стирол и альфа-метилстирол, и их смеси. В некоторых вариантах осуществления основные мономеры включают метилакрилат, метилметакрилат, этилакрилат, н-бутилакрилат, н-бутилметакрилат, н-гексилакрилат, октилакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-пропилгептилакрилат, стирол, альфа-метилстирол и смеси этих мономеров.

Защитный коллоид может содержать, по меньшей мере, 15% (например, от 15% до 60%, от 20% до 55% или от 30% до 50%), в пересчете на его вес, этиленненасьщенных кислотных мономеров. Мономеры этиленненасыщенных кислот включают, например, этиленненасыщенные карбоновые кислоты, этиленненасыщенные винилфосфоновую кислоту. В некоторых сульфоновые кислоты и вариантах этиленненасыщенные карбоновые кислоты включают альфа-, бета-моноэтиленненасыщенные монокарбоновые И дикарбоновые кислоты, содержащие от 3 до 6 атомов углерода в молекуле. Примеры включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, малеиновую кислоту, итаконовую кислоту, фумаровую кротоновую кислоту, винилуксусную кислоту, винилмолочную кислоту и их смеси. Подходящие этиленненасыщенные сульфоновые кислоты включают, например, винилсульфоновую кислоту, стиролсульфоновую акриламидометилпропансульфоновую сульфопропилакрилат, сульфопропилметакрилат N NX смеси. некоторых вариантах осуществления этиленненасыщенные кислотные мономеры включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту и их смесь. Кислотные мономеры MOTYT быть использованы ПЛЯ полимеризации в виде свободных кислот, а также в виде частично полностью нейтрализованном подходящими основаниями. В или некоторых вариантах осуществления водный раствор гидроксида натрия ИЛИ калия, или аммиака используют в качестве нейтрализующего агента.

одном варианте осуществления защитный коллоид В имеет среднечисленный молекулярный вес от 1000 до 10000 г/моль. В некоторых вариантах осуществления защитный коллоид получают из мономеров, включая ОДИН ИЛИ несколько  $(C_1-C_{20})$ алкил (мет) акрилатов (например, бутилакрилат, этилакрилат метилметакрилат) и одну или несколько этиленненасыщенных карбоновых кислот (например, акриловую кислоту), и может, при необходимости, дополнительно включать стирол. Предпочтительно, по меньшей мере, один защитный коллоид получают из мономеров, включая один или несколько  $(C_1-C_{20})$  - алкил (мет) акрилатов и одну или несколько этиленненасыщенных карбоновых кислот.

Защитный коллоид в указанном варианте может иметь температуру стеклования  $T_q$  от -20 до 60°C или от -10 до 40°C.

Температура стеклования может быть определена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) путем измерения средней температуры с использованием стандарта ASTM D3418-08.

По меньшей мере, один защитный коллоид может быть получен путем реакции, то есть путем полимеризации

- от 15 до 40 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера А1, выбранного из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновый ангидрида, 2-метилмалеиновую кислоту и итаконовую кислоту, и
- от 60 до 85 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера А2, выбранного из группы, включающей стирол, альфаметилстирол, о- или п-винилтолуол, п-ацетоксистирол, п-бромстирол, п-трет-бутилстирол, о-, м- или п-хлорстирол, метилметакрилат, н-бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, трет-бутилакрилат, этилметакрилат, изобутилметакрилат, н-гексилакрилат, циклогексилметакрилат,

акрилонитрил, метакрилонитрил, трет-бутилвиниловый эфир или циклогексилвиниловый эфир,

где указанные количества мономеров A1 и A2, каждого, приведены в пересчете на общее количество, по меньшей мере, одного защитного коллоида;

#### и более предпочтительно

- от 15 до 30 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера А1, выбранного из группы, включающей акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновый ангидрид, 2-метилмалеиновую кислоту и итаконовую кислоту, и
- от 70 до 85 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера A2, выбранного из группы, включающей стирол, альфаметилстирол, о- или п-винилтолуол, п-ацетоксистирол, п-бромстирол, п-трет-бутилстирол, о-, м- или п-хлорстирол, метилметакрилат, н-бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, трет-бутилакрилат, этилметакрилат, изобутилметакрилат, н-гексилакрилат, циклогексилметакрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил, трет-бутилвиниловый эфир или циклогексилвиниловый эфир в полимеризованном виде,

где указанное количества каждого из мономеров A1 и A2 приведены в пересчете на общее количество, по меньшей мере, одного защитного коллоида.

По меньшей мере, один защитный коллоид может быть получен реакцией, то есть полимеризацией

- от 15 до 40 вес. процентов акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты, и

- от 60 до 85 вес. процентов метилметакрилата, нбутилакрилата, 2-этилгексилакрилата, стирола и/или альфаметилстирола,

где указанные количества каждого приведены в пересчете на общее количество, по меньшей мере, одного защитного коллоида.

По меньшей мере, один защитный коллоид может быть получен реакцией, то есть полимеризацией

- от 15 до 30 вес. процентов акриловой кислоты, метакриловой кислоты или их смеси; и
- от 70 до 85 вес. процентов метилметакрилата, н-бутилакрилата, 2-этилгексилакрилата, стирола, альфа-метилстирола или смеси двух или более из них в полимеризованной форме,

где указанные количества каждого приведены в пересчете на общее количество, по меньшей мере, одного защитного коллоида.

Такие полимеры и способы их получения описаны в WO 2014/146921 A1 и коммерчески доступны, например, как  $Joncryl^{TM}$  фирмы BASF SE. согласно WO2014/146921 Указанные защитные коллоиды предпочтительно имеют температуру стеклования, по меньшей мере, 60°С, предпочтительно, по меньшей мере, 80°С и не более 130°С. предпочтительно защитный коллоид имеет стеклования от 80 до  $110\,^{\circ}$ С. Средневесовой молекулярный вес  $M_{w}$ указанного полимера находится в диапазоне от 1000 до 25000 г/моль, более предпочтительно от 7500 до 22500 г/моль. Кислотное число предпочтительно находится в интервале от 50 до 300, предпочтительно от 100 до 230 и особенно предпочтительно интервале от 150 до 230. Кислотное число для целей изобретения измеряется в соответствии со стандартом DIN EN ISO 2114.

По меньшей мере, один защитный коллоид, если он вообще присутствует, можно применять в виде водной суспензии или

раствора. По меньшей мере, один защитный коллоид можно применять в частично нейтрализованном или полностью нейтрализованном виде. мере, Предпочтительно, ПО меньшей один защитный применяют В полностью нейтрализованном виде. Частичная полная нейтрализация групп карбоновой кислоты, по меньшей мере, одного защитного коллоида осуществляется обычными и известными основаниями, такими как гидроксид щелочного металла, такой как гидроксид натрия или гидроксид калия, щелочноземельного металла, такой гидроксид кальция, аммиак, как амины, такие как диэтаноламин, триэтаноламин или этилендиамин. Предпочтительно частично И наиболее предпочтительно токномисп полностью нейтрализованный защитный коллоид. Гидроксид натрия и/или и/или калия аммиак наиболее предпочтительно используются для нейтрализации кислотных групп, по меньшей мере, одного защитного коллоида.

## Способ приготовления дисперсии

Данную водную дисперсию предпочтительно получают с помощью миниэмульсионной полимеризации, то есть миниэмульсии реакционноспособных мономеров М, растворенных в гидрофобном органическом растворителе, содержащем мономер(ы) М1 и, при необходимости, мономер(ы) М2, которые нерастворимы в воде, полимеризуют в водной среде. То есть М1 и, при необходимости, М2 представляют собой дисперсную фазу в воде.

Соответственно, предложен способ приготовления водной полимерной дисперсии согласно изобретению, включающий стадии:

- а) приготовления водной дисперсии мономера, содержащей
  - а1) от 10 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, реакционноспособных мономеров М, где реакционноспособные мономеры М содержат

от 50 до 100 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособных мономеров М, по меньшей мере, одного мономера М1 общей формулы (I)

## $H_2C=CH-C(O)OR(I)$ , и

- от 0 до 50 вес процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособных мономеров М, по меньшей мере, одного мономера М2, который отличается от мономера М1,

где количество каждого мономера M1 и M2 приведено в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M;

- а2) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- а3) от 5 до 60 вес процентов, в пересчете на общее количество полученной водной дисперсии полимера, по меньшей мере, одного смешивающегося с водой растворителя;
- а5) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества; и
- b) ультразвуковой обработки или гомогенизация водной дисперсии мономера стадии a);
- с) добавления, по меньшей мере, одного инициатора полимеризации.

Предпочтительные варианты осуществления, приведенные выше для водной полимерной дисперсии, применяются соответственно для способа приготовления водной дисперсии мономера.

Способы миниэмульсионной полимеризации известны специалистам и описаны, например, в публикациях D. Crespy и др., Beilstein J. Org. Chem., 2010, 6, 1132 и Schork и др., Adv. Polym. Sci., 2005, 175, 129. Соответственно, специалист в данной области может выбрать подходящие условия реакции и реакционные сосуды для приготовления заявляемой водной дисперсии полимера с помощью миниэмульсионной полимеризации.

Предпочтительно стадия а) относится к смешиванию реакционноспособных мономеров М, по меньшей мере, одного со смешивающимся с водой растворителем, по меньшей мере, одним гидрофобным органическим растворителем, по меньшей мере, одним ионным поверхностно-активным веществом и водой.

В предпочтительном варианте осуществления стадия а) способа согласно изобретению включает стадию смешивания раствора, содержащего реакционноспособные мономеры М меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель, CO содержащим, ПО меньшей вторым раствором, мере, ОДНО поверхностно-активное вещество, воду и, по меньшей мере, один смешивающийся с водой растворитель.

Альтернативно, компоненты могут быть последовательно помещены в реактор, то есть к раствору мономеров М в одном гидрофобном органическом растворителе добавляются сначала, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество, затем вода, затем смешивающийся с водой растворитель или наоборот.

Стадия b) относится к ультразвуковой обработке или гомогенизации водной дисперсии мономера стадии a). Водную дисперсию мономера на стадии a) можно рассматривать как макроэмульсию. Путем

ультразвуковой обработки или гомогенизации указанной макроэмульсии получают желаемую и предпочтительную миниэмульсию.

Таким образом, водную дисперсию мономера предпочтительно получают в виде миниэмульсии после стадии b), предпочтительно с помощью ультразвуковой обработки.

Как правило, миниэмульсии могут быть получены путем применения высокого сдвига для разрушения макроэмульсии, содержащей реакционноспособные мономеры М, на субмикронные мономерные капли. Для задачи данного изобретения высокий сдвиг обеспечивается на этапе b) ультразвуковыми процессорами или механическими гомогенизаторами высокого давления.

В сочетании с высоким усилием сдвига стабилизирующая система используется для стабилизации полученных субмикронных капель мономера, в частности, чтобы избежать слияния капель и предотвратить созревание по Оствальду.

Данная миниэмульсия обычно в основном стабилизируется, по меньшей мере, одним поверхностно-активным веществом.

В предпочтительном варианте осуществления стадию b) проводят в течение, по меньшей мере, 5 минут, предпочтительно в течение, по меньшей мере, 10 минут.

Стадия b) способа изобретения может быть выполнена ультразвуковым процессором, например, ультразвуковым процессором фирмы Dr. Hilscher GmbH, или механическим гомогенизатором, например, гомогенизатором Gaulin APV, предпочтительно гомогенизатором высокого давления.

Стадия b) предпочтительно относится к ультразвуковой обработке или гомогенизации водной дисперсии мономеров со стадии a) для получения миниэмульсии, в которой реакционноспособные мономеры М растворены в растворителе и образуют частицы, имеющие средний

размер частиц  $d_{50}$  от 50 нм до 1000 нм, предпочтительно от 50 до 300 нм, более предпочтительно от 80 до 200 нм.

В предпочтительном варианте осуществления стадию b) проводят с помощью гомогенизатора высокого давления.

В особенно предпочтительном варианте осуществления водную дисперсию мономера стадии а) обрабатывают ультразвуком в течение, по меньшей мере, 5 минут, предпочтительно, по меньшей мере, 10 минут.

В предпочтительном варианте осуществления способ получения водной полимерной дисперсии согласно изобретению осуществляют в атмосфере инертного газа, например, азота или благородных газов, или их смесей.

В предпочтительном варианте осуществления стадию а) способа данного изобретения проводят при температуре от 30 до  $60^{\circ}$ С, предпочтительно при температуре окружающей среды.

Предпочтительно стадию b) проводят при температуре от 30 до  $60^{\circ}$ C, более предпочтительно от 50 до  $60^{\circ}$ C. Поскольку ультразвуковая обработка и, соответственно, гомогенизация могут привести к повышению температуры обработанной смеси, стадию b) предпочтительно проводят при охлаждении, чтобы гарантировать, что температура на стадии b) не превышает температуру  $80^{\circ}$ C.

На стадии с) данного способа, по меньшей мере, один инициатор полимеризации добавляют к миниэмульсии, полученной после ультразвуковой обработки или гомогенизации на стадии б).

В предпочтительном варианте осуществления смесь, полученную на стадии b), нагревают до температуры в диапазоне от 40 до  $90^{\circ}$ С, предпочтительно от 50 до  $70^{\circ}$ С, особенно предпочтительно от 55 до  $65^{\circ}$ С, до того, как добавляют, по меньшей мере, один инициатор полимеризации.

Подходящие инициаторы полимеризации известны специалистам в данной области техники. Обычно инициаторы, используемые при водной эмульсионной полимеризации, подходят для запуска данной стадии полимеризации. Подходящие инициаторы полимеризации описаны, например, в WO 2013/120752.

В принципе, здесь могут быть использованы не только пероксиды, но и азосоединения.

Окислительно-восстановительные системы инициаторов также имеются в виду, что будет показано.

качестве пероксидов могут быть использованы В принципе неорганические пероксиды, такие как пероксид водорода или соли пероксодисерной кислоты пероксодисульфаты, такие как моно- или ди- щелочными металлами или аммонием, например, калия монодинатриевые соли, СОЛИ ИЛИ аммония или органические пероксиды, такие как алкилгидропероксиды, например, трет-бутилгидропероксид, п-ментилгидропероксид ИЛЛИ кумилгидропероксид, а также диалкил- или диарилпероксиды, такие как ди-трет-бутил- или дикумилпероксид. В качестве азосоединения существу используются 2,2'-азобис (изобутиронитрил), азобис (2, 4-диметилвалеро-нитрил) 2,2'-И азобис (амидинопропил) дигидрохлорид (AIBA, соответствует V-50 фирмы Wako Chemicals). В качестве окислителей для окислительновосстановительных инициаторных систем в основном имеются в виду вышеупомянутые пероксиды. Предпочтительным окислительным агентом является трет-бутилгидропероксид или пероксодисульфат, например, пероксидисульфат натрия, и особенно предпочтительным является трет-бутилгидропероксид.

Пероксид обычно может быть предоставлен в виде раствора, например, водного раствора, содержащего, например, 10 вес. процентов окислительного агента.

В качестве соответствующих восстановителей могут использоваться соединения серы с низкой степенью окисления, такие как сульфиты щелочных металлов, например сульфит калия и/или натрия, гидросульфиты щелочных металлов, например гидросульфит натрия, метабисульфиты щелочных металлов, например, и/или натрия, формальдегидсульфоксилаты, метабисульфит калия например, формальдегидсульфоксилат калия и/или натрия, СОЛИ щелочных металлов, в частности, калиевые и/или натриевые соли алифатических сульфиновых кислот И гидросульфиды щелочных металлов, например, гидросульфид калия и/или натрия, многовалентных металлов такие, как сульфат железа(II), сульфат фосфат железа(II), двухатомные железа (II) аммония, спирты, одной двойной связью в цепи, такие как дигидроксималеиновая бензоин и/или аскорбиновая кислота, восстанавливающие сахариды, такие как сорбоза, глюкоза, фруктоза и/или дигидроксиацетон и ацетоннатрийбисульфит. Предпочтительным восстановителем является формальдегид-сульфоксилат натрия, также известный как гидроксиметилсульфинат натрия (доступный, фирмы BASF например, как Rongalit C SE) и 2-гидрокси-2сульфинатоацетат и 2-гидрокси-2-сульфонатоацетат (доступный как Brüggolit FF6M фирмы Brüggemann Chemical).

Обычно количество свободнорадикального инициатора, содержащего окислитель и, при необходимости, восстановитель, составляет от 0,1 до 7 вес. процентов, предпочтительно от 0,5 до 6 вес. процентов, особенно предпочтительно от 0,8 до 5,0 вес. процентов и наиболее предпочтительно от 1 до 4 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособных мономеров M.

согласно изобретению может содержать дополнительные необязательные стадии, например, стадии очистки. Примером подходящей стадии ОЧИСТКИ является фильтрование полученной водной полимерной дисперсии для удаления нерастворимых примесей. Однако такие стадии не требуются для предполагаемого использования полимерной дисперсии.

Еще одним объектом данного изобретения является водная полимерная дисперсия, получаемая способом согласно изобретению, как описано выше.

Использование дисперсии в качестве депрессанта температуры застывания

Водную дисперсию полимера согласно данному изобретению можно применять в соответствии с изобретением в качестве депрессанта температуры застывания для сырой нефти, нефти нефтепродуктов путем добавления водной дисперсии к сырой нефти, нефти и нефтепродуктам. Кроме того, конечно, также ОНЖОМ использовать дополнительные составы, которые действуют как депрессанты температуры застывания.

Соответственно, другой задачей данного изобретения является использование водной дисперсии полимера в соответствии с настоящим изобретением в качестве депрессанта температуры застывания для сырой нефти, минерального масла и/или нефтепродуктов.

Соответственно, другим аспектом данного изобретения является способ снижения температуры застывания, включающий стадию добавления водной полимерной дисперсии согласно данному изобретению к сырой нефти, нефти и нефтепродуктам.

Депрессанты температуры застывания уменьшают температуру застывания сырой нефти, нефти и/или нефтепродуктов. Температура застывания («предел текучести») относится к самой низкой температуре, при которой образец нефти в процессе охлаждения все еще течет. Для измерения температуры застывания используются стандартные способы испытаний.

Водную дисперсию обычно применяют в таком количестве, чтобы количество добавляемого полимера Р составляло от 50 до 5000 млн. долей в пересчете на нефть. Количество предпочтительно

составляет от 100 до 2000 млн. долей, более предпочтительно от 250 до 1000 млн. долей. Указанные количества относятся только к самому полимеру Р, не включая растворители и дополнительные соединения в водной дисперсии.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения нефть представляет собой сырую нефть, и водную дисперсию полимера впрыскивают в трубопровод для сырой нефти или через капиллярную трубку в область ствола скважины. Впрыск предпочтительно может производиться в нефтяное месторождение, то есть в начале трубопровода сырой нефти, но, конечно, также можно производить в другом месте. В частности, трубопровод может проходить на сушу с морской платформы.

Охлаждение сырой нефти происходит в отводных линиях от обычного устьевого участка к платформе и дополнительно может быть сделан впрыск после обработки на платформе при транспортировке на берег. Эффект охлаждения может быть особенно быстрым из-за низкой температуры морского дна  $4^{\circ}$ С.

В другом варианте осуществления изобретения нефть представляет собой сырую нефть, и водную дисперсию полимера закачивают эксплуатационную скважину. Здесь также эксплуатационная скважина может быть, в частности, эксплуатационной скважиной, ведущей к платформе. Закачка предпочтительно осуществляется приблизительно В mecre, где нефть ENпласта поступает Таким добывающую скважину. образом, предотвратить ОНЖОМ затвердевание сырой нефти в эксплуатационной скважине или чрезмерное увеличение ее вязкости.

## Другое использование водной дисперсии

Водная дисперсия согласно изобретению, конечно, может также использоваться для других целей.

В другом варианте осуществления изобретения вышеописанные водные полимерные дисперсии применяются в качестве ингибиторов воска, то есть для предотвращения отложения воска на поверхностях, контактирующих с сырой нефтью, нефтью и/или нефтепродуктами. Применение осуществляется путем добавления водной дисперсии к сырой нефти, нефти и/или нефтепродуктам. Предпочтительные водные дисперсии уже упоминались, и способ применения также является аналогом использования в качестве депрессантов температуры застывания.

В другом варианте осуществления изобретения вышеуказанные водные полимерные дисперсии применяются в качестве диспергаторов воска, препятствуют агломерации частиц воска. осуществляется путем добавления водной дисперсии к сырой нефти, нефти и/или нефтепродуктам. Предпочтительные водные дисперсии упомянуты, и способ применения были также является νже аналогичным применению В качестве депрессанта температуры застывания и применению в качестве ингибитора воска.

Водная полимерная дисперсия согласно данному изобретению также может быть применена в качестве улучшителя текучести.

Примеры

Использованные исходные материалы

поставляемая фирмой ExxonMobil Chemical Company, ароматические углеводороды > 99 об. процентов, начальная температура кипения 184°C (ASTM D86), температура вспышки 64°C (ASTM D93)  Бегенилакрилат Смесь изомеров, содержащая 40-55 вес. процентов С <sub>20</sub> -алкильные цепи, < 15 вес. процентов С <sub>20</sub> -
начальная температура кипения 184°C (ASTM D86), температура вспышки 64°C (ASTM D93)  Бегенилакрилат Смесь изомеров, содержащая 40-55 вес. процентов
начальная температура кипения 184°C (ASTM D86), температура вспышки 64°C (ASTM D93)  Бегенилакрилат Смесь изомеров, содержащая 40-55 вес. процентов
Бегенилакрилат Смесь изомеров, содержащая 40-55 вес. процентов
Candmitute Herm < 15 pec modernos C-
C18 direntende denn, / 13 pec. ubodentos C20-
алкильные цепи, 35-45 вес. процентов $C_{22}$ -алкильные
цепи, бегенилакрилата BEA 1822F фирмы BASF SE
Защитный коллоид Модифицированный стиролакрилатный полимер ( $M_{w}$
8500 г/моль, кислотное число: 216, $T_g = 91^{\circ}C$ ),
нейтрализованный NH <sub>3</sub> , 31 вес. процент в воде,
Joncryl 8078 фирмы BASF SE
Неионное $C_{16}C_{18}$ - насыщенных жирных спиртов этоксилать
поверхностно- $(C_{16}C_{18}$ -О- $(CH_2CH_2O)_{18}$ Н, Lutensol $^{\oplus}$ AT18 в виде 20
активное процентного водного раствора, фирмы BASF SE
вещество
Неионное $C_{13}C_{15}$ -оксоспирта этоксилаты $(C_{13}C_{15}$ -О- $(CH_2CH_2O)_5H_4$
поверхностно- Lutensol® AO5 фирмы BASF SE
активное
вещество
Ионное $H-C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_4-SO_3^-Na^+$ , Disponil FES 32 фирмы
поверхностно- BASF SE
активное
вещество
Pедокс Brüggolit® FF6M (динатриевые соли 2-гидрокси-2-
инициаторная сульфинатоуксусной кислот и 2-гидрокси-2-
система сульфонатоуксусной кислоты) фирмы Brüggemann
Chemical,
L-аскорбиновая кислота фирмы Sigma-Aldrich,
трет-бутилгидропероксид, 10 процентный в воде
(PEROXAN BHP-10) фирмы Pergan GmbH
Генеретор Янтарный ангидрид и полифосфорная кислота были
кислотной получены от фирмы Merck KGaA
функции
Водорастворимый 1,2-пропандиол, получен от фирмы BASF SE
растворитель

## Общие указания

Размеры частиц / диаметры частиц или радиусы частиц, указанные здесь для полимерных частиц, представляют собой диаметры частиц, которые могут быть определены с помощью фотонной корреляционной спектроскопии ( $\Phi$ KC), также известной как квазиупругое рассеяние света (КУРС) или динамическое рассеяние света. Средние диаметры частиц  $D_{50}$  представляют собой среднее значение кумулянтного анализа (среднее значение совпадений). Это «среднее значение совпадений» представляет собой средневзвешенный по интенсивности диаметр частиц в нм, который соответствует средневзвешенному диаметру частиц. Метод измерения описан в стандарте ISO 13321. Процессы обработки для этой цели известны квалифицированным специалистам в данной области, кроме того, из соответствующей технической литературы, например, из статьи H. Wiese в книге D. Distler, Wässrige Polymerdispersionen, Wiley-VCH 1999, section 4.2.1, р. 40ff и из цитированной там литературы, а также из Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci., статей Н. (1985), p. 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci., 269, (1991), p. 704 или H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys., 94, (1991), р. 6429. Указанные здесь диаметры частиц относятся к значениям, определенным при 20°C и 101,325 гПа при 0,001-1 вес. процентных дисперсиях. Определение среднего диаметра частиц также может быть выполнено с помощью гидродинамической хроматографии (ГДХ) с использованием анализатора распределения частиц по размерам (PSDA, фирмы Varian Deutschland GmbH) картриджем номер 2 (стандартный) 254 на длине волны (температура измерения 23°С и время измерения 480 секунд). В данном изобретении размер частиц определяли с использованием прибора для измерения размера частиц NANO-flex фирмы Microtrac c использованием лазерного излучения 780 нм (3 мВт) рассеяния  $180^{\circ}$ . Измерения проводились на образцах, разбавленных необходимой концентрации деминерализованной водой при комнатной температуре.

мономера бегенилакрилата Мини-эмульсия раствора его сомономеров в гидрофобном растворителе может быть приготовлена ОW-макроэмульсии того же самого, подвергая макроэмульсию СИЛЬНЫМ СДВИГОВЫМ усилиям, тем самым достигая измельчения больших капель макроэмульсии ДО желаемого размера Средства для превращения обычной макроэмульсии в миниэмульсию известны из уровня техники и могут быть применены к МВ (масляноводной)-макроэмульсии раствора мономера бегенилакрилата, гидрофобном растворителе. Подходящие сомономеров В описаны, например, в Prog. Polym. Sci. 2002, 27, 2006/0287416 и WO 2008/003601 и цитированной там литературе. Измельчение может быть достигнуто с помощью устройств с высокой дисперсией усилия сдвига, таких как, например, ультразвуковое оборудование (J. Dispersion Sci. Technology, 2002, 23(1-3), p.p. 333-349) ИЛИ гомогенизатор высокого давления (APV гомогенизатор; микрофлюидизатор). Эмульгирование и измельчение могут проводиться непрерывно или периодически. Аппараты для этой цели известны в технике. Это, например, описано в патенте U.S. № 5,108,654.

Обработку ультразвуком проводили с использованием ультразвукового генератора Hielscher с использованием Sonotrode 100% мощностью (400 Вт) при перемешивании образца.

Обработку с помощью гомогенизатора Gaulin проводили с помощью лабораторного гомогенизатора APV 1000 фирмы SPX Flow при различных давлениях, указанных в экспериментальной части.

Содержание твердого вещества в дисперсиях определяли в вес. процентах с использованием галогенной сушилки модели HR73 фирмы Mettler Toledo при 150°C и 0,5 г веса образца.

ГПХ измеряли на приборе Agilent 1260 Infinity по отношению к полистирольным стандартам в растворах  $T\Gamma\Phi$  5 мг/мл на 2 последовательных колонках PolyPore 300 x 7,5 мм Agilent при  $40^{\circ}$ C и потоке 1 мл/мин. Детектирование сигналов осуществлялось по

показателю преломления, а данные обрабатывались с использованием программного обеспечения Agilent GPC / SEC Software версия 1.2. Указанные значения относятся к средневесовым молекулярным весам  $(M_w)$  и округлены до ближайшей сотой доли числа.

Следующие примеры иллюстрируют изобретение.

# Пример для сравнения С1 согласно РСТ / ЕР 2017 / 055423

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 280 г расплавленного бегенилакрилата растворили в 164,4 г Solvesso 150 ND и перемешали до получения гомогенного и прозрачного раствора. К этому раствору при перемешивании медленно добавили 70,0 г Lutensol AT 18 и 282,3 г Joncryl 8078, растворенного в 112,3 г воды. Затем к эмульсии при перемешивании добавили 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки гомогенизатором APV при 300 бар получили стабильную мини-эмульсию со средним размером капель меньше 300 нм.

Эмульсию нагрели до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 56,0 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 42,75 г аскорбиновой кислоты (20-процентный раствор в воде) в течение 1,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при  $60^{\circ}$ С в течение одного часа, затем охладили до комнатной температуры (КТ) и фильтровали через 125-мм фильтр. Никакого коагулята не было обнаружено. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости.

Размер полученных частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 333 нм, содержание твердого вещества составляло 33,1%, а  $M_{\rm w}$  составил 45400 г/моль. Динамическая вязкость составляла 225 мПас (КТ).

## Поверхностно-активное вещество А

(Синтез анионного фосфатного поверхностно-активного вещества из неионного поверхностно-активного вещества Lutensol AO 5)

В трехгорлой колбе с термометром, холодильником и входом для азота нагревали 200 г Lutensol AO 5 (1 экв.) до температуры 40°С атмосфере  $N_2$ . При интенсивном перемешивании нескольких минут медленно вводили 52,4 г полифосфорной кислоты (предварительно нагретой до 60°C, 0,33 экв.). Реакционная смесь была экзотермической и затем перемешивалась при 90°С в течение одного часа. Полученный слегка желтоватый и прозрачный полимер имел содержание твердого вещества 99,1% и кислотный показатель КОН/г. Для получения водорастворимого поверхностноактивного вещества полимер охлаждали до 40°C. Затем 170 г его медленно переносили в перемешиваемый раствор 15 300 г воды, до достижения растворенного В Нф 7,5 при 60°C. Раствор прозрачного полимера перемешивании при был 37,7% и имел содержание твердого вещества использовался как таковой.

## Поверхностно-активное вещество В

(Синтез анионного поверхностно-активного вещества карбоновой кислоты в виде моноэфира янтарной кислоты из неионного поверхностно-активного вещества Lutensol AO 5)

В трехгорлой колбе с термометром, холодильником и входом для азота нагревали 200 г Lutensol AO 5 (1 экв.) до температуры  $40^{\circ}$ С в атмосфере  $N_2$ . При перемешивании медленно вводили 46, 6 г хлопьев янтарного ангидрида (1 экв) в течение нескольких минут. Реакционную смесь нагревали до  $150^{\circ}$ С в течение 4 часов и перемешивали в течение двух часов. Кислотное число составляло 103 мг КОН/г. После охлаждения до  $50^{\circ}$ С по каплям в течение нескольких минут добавляли 69,5 г триэтаноламина (1 экв.) и перемешивали в течение 1 часа при  $50^{\circ}$ С. Полученная полимерная соль представляла собой прозрачный жидкий вязкий материал с рН 7,0 (в виде 10-процентного водного раствора) и использовалась как таковая.

#### Поверхностно-активное вещество С

Disponil FES 32 имеется в продаже.

# Пример 1 - Поверхностно-активное вещество С

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 280 г расплавленного бегенилакрилата растворяли в 164,4 г Solvesso 150 ND и перемешивали до получения гомогенного и прозрачного раствора.

При перемешивании медленно добавляли 93,3 г Disponil FES 32, затем 186,2 г воды и 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки гомогенизатором APV при 300 бар и второй обработки при 100 бар получили стабильную эмульсию со средним размером капель меньше 200 нм.

Эмульсию нагревали до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 61,1 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 50,4 г Brüggolit FF6M (20-процентный раствор в воде) в течение 2,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при  $60^{\circ}$ С в течение одного часа, затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через 125-мм фильтр. Никакого коагулята не было обнаружено. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости.

Полученный размер частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 169 нм, содержание твердого вещества составляло 31,5%, и  $M_w$  составлял 53200 г/моль. Динамическая вязкость составляла 100 мПас (при КТ).

## Пример 2 - Поверхностно-активное вещество А

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 280 г расплавленного бегенилакрилата растворяли в 164,4 г Solvesso 150 ND и перемешивали до получения гомогенного и прозрачного раствора. При перемешивании медленно добавляли 74,3 г поверхностно-активного вещества A, затем 215,6 г воды и 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки гомогенизатором APV при 300 бар и второй обработки при 100 бар получали стабильную эмульсию со средним размером капель меньше 200 нм.

Эмульсию нагревали до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 61,1 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 50,4 г Brüggolit FF6M (20-процентный раствор в воде) в течение 2,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при 60°С в течение одного часа, затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через 125-мм фильтр. Никакого коагулята не было обнаружено. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости.

Размер полученных частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 139 нм, содержание твердого вещества составляло 32,4%, а  $M_w$  составлял 49400 г/моль. Динамическая вязкость составляла 129 мПас (при КТ).

## Пример 3 - Поверхностно-активное вещество В

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 280 г расплавленного бегенилакрилата растворяли в 164,4 г Solvesso 150 ND и перемешивали до получения гомогенного и прозрачного раствора. При перемешивании медленно добавляли 28,0 г поверхностно-активного вещества В, затем 263,2 г воды и 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки гомогенизатором APV при 300 бар и второй обработки при 100 бар получили стабильную эмульсию со средним размером капель меньше 200 нм.

Эмульсию нагревали до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 61,1 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 50,4 г Brüggolit FF6M (20-процентный раствор в воде) в течение 2,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при  $60^{\circ}$ С в течение одного часа, затем охладили до комнатной температуры и фильтровали через 125-мм фильтр. Никакого коагулята не был обнаружено. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости. Размер полученных частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 191 нм, содержание твердого вещества составляло 30,7% и  $M_{w}$  составлял 57300 г/моль. Динамическая вязкость составляла 94 мПас (при КТ).

## Пример 4. Сополимер с н-бутилакрилатом

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 266 г расплавленного бегенилакрилата и 14,0 г н-бутилакрилата растворяли в 164,4 г Solvesso 150 ND и перемешивали до получения гомогенного и прозрачного раствора. При перемешивании медленно добавляли 186,2 г Disponil FES 32, а затем 93,3 г воды и 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки гомогенизатором APV при 300 бар и второй обработки при 100 бар получили стабильную эмульсию со средним размером капель меньше 200 нм.

Эмульсию нагревали до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 61,1 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 50,4 г Brüggolit FF6M (20 -процентный раствор в воде) в течение 2,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при  $60^{\circ}$ С в течение одного часа, затем охладили до комнатной температуры и фильтровали через 125-мм фильтр. Никакого коагулята не было обнаружено. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости.

Размер полученных частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 147 нм, содержание твердого вещества составляло 35,0%, а  $M_{\rm w}$  составлял 51700 г/моль. Динамическая вязкость составляла 145 мПас (при КТ).

# Примеры с 5 по 8

Следующие примеры были приготовлены в соответствии со способом примера 4 с использованием сомономеров, перечисленных в приведенной ниже таблице, вместо н-бутилакрилата, и были замещены по весу.

Пример	Сомономер	Содержание	Размеры	Динамич.	$M_{W}$
		твердого	частиц	вязкость	(г/моль)
		вещества	D <sub>50</sub>	(мПас)	
5	стирол	34,0%	151 нм	110	38100
6	2-этилгексил-	34,0%	154 нм	124	50300
	акрилат				
7	Метилметакрилат	33,9%	147 нм	122	51400
8	2-гидроксиэтил-	34,0%	200 нм	440	50500
	метакрилат				

Все дисперсии были получены без коагулята в виде белых непрозрачных слегка вязких жидкостей.

# Пример 9. 15-процентное ионное поверхностно-активное вещество

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 280 г расплавленного бегенилакрилата растворяли в 164,4 г Solvesso 150

ND и перемешивали до получения гомогенного и прозрачного раствора. При перемешивании медленно добавляли 140 г Disponil FES 32, а затем 186,2 г воды и 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки ультразвуком в течение 2 минут получили стабильную эмульсию со средним размером капель меньше 200 нм.

Эмульсию нагревали до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 61,1 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 50,4 г Brüggolit FF6M (20-процентный раствор в воде) в течение 2,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при  $60^{\circ}$ С в течение одного часа, затем охладили до комнатной температуры и фильтровали через 125-мм фильтр. Коагулят не был обнаружен. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости.

Размер полученных частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 167 нм, содержание твердого вещества составило 32,2%, а  $M_{\rm w}$  составил 61500 г/моль. Динамическая вязкость составила 185 мПас (при КТ).

## Пример С2. С защитным коллоидом

Для приготовления стабильной масляно-водной эмульсии 280 г расплавленного бегенилакрилата растворили в 164,4 г Solvesso 150 ND и перемешивали до получения гомогенного и прозрачного раствора. При перемешивании медленно добавили 225,81 г Joncryl 8078, 65,3 г Disponil FES 32 (7 смд (стомиллионных долей) на сто долей мономера), а затем 252 г воды и 127,9 г 1,2-пропандиола.

После перемешивания в течение 15 минут и обработки гомогенизатором APV при 300 бар получили стабильную эмульсию со средним размером капель меньше 200 нм.

Эмульсию нагревали до  $60^{\circ}$ С в атмосфере азота. Добавили 56,0 г трет-бутилгидропероксида (10-процентный раствор в воде). Затем к реакционной смеси добавили 28,0 г Brüggolit FF6M (20-процентный раствор в воде) в течение 1,5 часов.

Реакционную смесь непрерывно перемешивали механической мешалкой и выдерживали при  $60^{\circ}$ С в течение одного часа, затем охладили до комнатной температуры и фильтровали через 125-мм фильтр. Коагулят не был обнаружен. Конечная дисперсия была получена в виде белой непрозрачной, слегка вязкой жидкости.

Размер полученных частиц дисперсии  $D_{50}$  составлял 162 нм, содержание твердого вещества составляло 34,3%, и  $M_W$  составляло 53000 г/моль.

# Примеры СЗ и С4

Следующие примеры были приготовлены в соответствии с процедурой С2 с изменением количества поверхностно-активного вещества, при этом остальные ингредиенты были такими же, как указано в приведенной ниже таблице.

Пример	Поверхностно-	Содержание	Размер	М <sub>w</sub> (г/моль)
	активное	твердого	частиц	
	Вещество	вещества	D <sub>50</sub>	
C3	10 смд Disponil	31,0%	193 нм	50500
	FES 32 (93,3 r)			
C4	15 смд Disponil	32,2%	185 нм	54100
	FES 32 (140,0 r)			

# Пример С5

Пример C5 соответствует примеру 1, за исключением того, что Solvesso 150 NT отсутствует, так что пример C5 не содержит компонент c) (гидрофобный органический растворитель).

## Стабильность дисперсий

Стабильность дисперсий тестировали при трех различных температурах:  $-10^{\circ}$ С, комнатной температуре ( $21-23^{\circ}$ С) и  $50^{\circ}$ С. 20 мл каждой дисперсии хранили в стеклянных бутылках при трех разных температурах в течение нескольких дней (см. таблицу 1). За дисперсиями тщательно наблюдали. Отмечалось, если они показывали разделение или расслоение/осаждение. Для количественной оценки стабильности дисперсии были разработаны следующие критерии:

- 1: Дисперсия была стабильной и однородной. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Отсутствовало застывание или гелеобразование.
- 2: Дисперсия была стабильной с небольшим образованием полос. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Отсутствовало застывание или гелеобразование.
- 3: Дисперсия показала разделение. Может наблюдаться расслоение или осаждение. Некоторые дисперсии утратили текучесть.

В дополнение к визуальному контролю измеряли содержание твердых частиц в дисперсиях. Для этого отбирали 1,0 г сверху и 1,0 г снизу образца и определяли содержание твердого вещества в каждой аликвоте. (Условия измерения: 1,0 г образца, температура 120°С, полностью автоматическое распознавание конечной точки: нет изменения веса течение 24 секунд). Для измерения содержания твердого вещества был использован анализатор влажности Sartorius типа МА 150. Разница на величину 5 абсолютных процентов между содержанием твердого вещества в верхней аликвоте и в нижней аликвоте показывало, что дисперсия была нестабильной.

При-	Хране-	Стабиль	Содержание		Стабиль	Содержан	ие
мер	ние /	-HOCTL <sup>A</sup>	твердых		-HOCTL <sup>A</sup>	твердых	частиц <sup>в</sup>
	дней	KT	части	ц <sup>в</sup> / %	при –	/ % при	-10°C
			при КТ		10°C		
			верх	RNH		верх	RNH
C1	9	1	34,9	34,7	2	35,3	36,6

1	21	1	38,1	34,9	1	33,7	35,2
2	9	1	33,6	33,8	1	33,6	33,5
3	9	1	34,4	33,9	1	34,1	34,1
При-	Хране-	Стабиль	Содер	жание			
мер	ние /	-HOCTL <sup>A</sup>	тверд	ЫХ			
	дней	50°C	части	ц <sup>В</sup> / %			
			при 50°C <sup>c</sup>				
			верх	RNA			
C1	9	3	47,9	25,0			
1	21	1	36,3 35,2				
2	9	1	33,2	33,4			
3	9	1	33,6	33,0			

# А: Стабильность дисперсии

- 1: Дисперсия была стабильной и однородной. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Нет застывания или гелеобразования.
- 2: Дисперсия была стабильной с небольшим образованием полос. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Нет застывания или гелеобразования
- 3: Дисперсия показала разделение. Может наблюдаться расслоение или осаждение. Некоторые дисперсии больше не обладали текучестью.

В: Содержание твердого вещества (сухой вес) в процентах (%).

При-	Хране-	Стабиль-	Содержание		Стабиль-	Содержа	ние
мер	ние /	HOCTb <sup>A</sup>	твердых		ность <sup>А</sup> при	твердых частиц $^{\mathrm{B}}$	
	дней	при КТ	частиц <sup>в</sup> /		-10°C	/ % при -10°C	
			% при КТ				
			верх	низ		верх	низ
C1	9	1	34,9	34,7	2	35,3	36,6
1	21	1	38,1	34,9	1	33,7	35,2
4	21	1	35,4	35,4	1	36,2	36,3
5	21	1	34,1	34,2	1	34,4	34,8

6	21	1	33,7	35,8	1	35,2	35,1
7	21	1	34,9	34,8	1	35,4	35,1
8	21	1	34,1	35,4	2	36,6	35,8
При-	Хране-	Стабиль-	Содер	жание			
мер	ние /	HOCTb <sup>A</sup>	тверд	ЫΧ			
	дней	при 50°C	части	ц <sup>в</sup> /			
			% при	50°C			
			верх	HNB			
C1	9	3	47,9	25,0			
1	21	1	36,3	35,2			
4	21	2	35,1	34,8			
5	21	2	34,5	32,9			
6	21	1	34,7	35,3			
7	21	1	34,7	33,7			
8	21	2	34,5	34,0			

## А: Стабильность дисперсии:

- 1: дисперсия была стабильной и однородной. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Не было застывания или гелеобразования.
- 2: дисперсия была стабильной с небольшим образованием полос. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Не было застывания или гелеобразования
- 3: Дисперсия показала разделение. Может наблюдаться расслоение или осаждение. Некоторые дисперсии больше не обладали текучестью.
- Б: Содержание твердых веществ (сухой вес) в процентах (%).

# Определение температуры застывания сырой нефти, обработанной дисперсиями

Температуру застывания (ТЗ) и точку прекращения текучести (ТПТ) определяли с помощью тестера температуры застывания 45150 от фирмы PSL (Остероде в Гарце, Германия). Температура застывания измеряется в соответствии со стандартом ASTM D5985. В качестве

сырой нефти использовалась нефть Wintershall из региона Ландау, Германия. Сырая нефть имеет API  $37^{\circ}$ .

Алюминиевую бутылку объемом 2 л, содержащую сырую нефть, нагревали до температуры 80°С в течение 30 минут. Во время процесса нагревания бутылку несколько раз встряхивали для гомогенизации сырой нефти. Затем 50 мл сырой нефти переносили в пластиковую бутылку объемом 100 мл. Бутылку снова нагревали до 80°С в течение 15 минут. После этого 1000 млн. долей дисперсии добавляли к сырой нефти. Затем сырую нефть с дисперсией встряхивали. Наконец, образец снова нагревали до 80°С в течение 15 минут. Приблизительно 30 мл образца затем переносили в чашку тестера температуры застывания, чтобы он был заполнен до калибровочной линии. Чашку вставляли в прибор для определения температуры застывания, в образец помещали головку датчика и начинали измерение. Сначала образец нагревали до 70°С, после чего начинали измерение температуры застывания.

Характеристики образцов, хранившихся при комнатной температуре

Образец	T3 / °C	TNT / °C
	при 1000	при 1000
	млн.	млн.
	долей	долей
Чистый	21	18,5
C1	12	11,5
1	9	6,0
2	9	6,1
3	6	5,8
4	9	7,3
5	12	9,7
6	9	8,5

7	9	6 <b>,</b> 4
8	9	7,1
C5	28	17,6

Характеристики образцов, хранившихся при  $50^{\circ}\text{C}$ 

Образец	T3 / °C	TNT / °C
	при 1000	при 1000
	млн.	млн.
	долей	долей
Чистый	21	18,5
C1	12	10,8
1	6	5,6
2	9	6,6
3	9	7,7
4	9	7,2
5	12	9,7
6	9	8,8
7	9	6,9
8	9	7 <b>,</b> 5
C5	21	18,0

		ı	1		I		
При-	Хране-	Стабиль-	Содер:	жание	Стабиль-	Содер	жание
мер	ние /	HOCTLA	твердых		HOCT5 <sup>A</sup>	тверд	ЫХ
	дней	при КТ	части	ц <sup>в</sup> /	при	части	ц <sup>в</sup> / %
			% при	КT	-10°C	при -	10°C
			верх	RNH		верх	HN3
1	21	1	38,1	34,9	1	33,7	35 <b>,</b> 2
C2	10	3	35 <b>,</b> 8	25,1	1	32,9	32,2
С3	10	3	35 <b>,</b> 2	20,4	3	33,9	27,4
C4	10	3	36,1	23,2	3 <sup>c</sup>	33,5	32,4
C5	28	3	67,0	33,7	3	53,4	34,0
При-	Хране-	Стабиль-	Содержание				
мер	ние /	HOCTb <sup>A</sup>	твердых				
	дней	при 50	частиц <sup>в</sup> /				

		°C	°С	ри 50
			верх	HN3
1	21	1	36,3	35,2
C2	10	3	50,5	19,4
С3	10	3	39,7	19,8
C4	10	3	43,3	20,5
C5	28	3	63,9	25,5

А: Стабильность дисперсии:

- 1: дисперсия была стабильной и однородной. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Нет застывания или гелеобразования.
- 2: дисперсия была стабильной с небольшим образованием полос. Не наблюдалось расслоения/осаждения или разделения. Дисперсия также была жидкой. Нет застывания или гелеобразования
- 3: Дисперсия показала разделение. Может наблюдаться расслоение или осаждение. Некоторые дисперсии больше не обладали текучестью.
- Б: Содержание твердых веществ (сухой вес) в процентах (%).
- С: Дисперсия является твердой.

# Ингибирование воска - тест с холодным пальцем

Тест с осаждением на холодном пальце использовали для определения свойств дисперсий по ингибированию воска. Ингибирование воска определяли, приводя сырую нефть в контакт с поверхностью холодного металлического пальца в присутствии и отсутствии ингибитора. Количество и тип воска, отложившегося на холодном металлическом пальце, использовали для определения тенденции к образованию воска. Для испытаний использовали сырую нефть с нефтяного месторождения "Ландау" на юго-западе Германии (фирмы Wintershall Holding GmbH), имеющую плотность АРІ 37 и

температуру застывания 21°С. Испытание начинали, кондиционируя образец нефти, нагревая до 80°С и выдерживая в течение 30 минут, чтобы устранить термическую историю. Водяная баня на аппарате с колодным пальцем была отрегулирована таким образом, чтобы температура нефти поддерживалась на уровне 30°С. Холодный палец поддерживали при температуре 15°С, и колодный палец ввели в образец нефти. Тест проводился в течение 6 часов. После этого колодный палец извлекали, и отложения воска на нем собирали бумажным полотенцем. Отложения воска взвешивали. Тест с воском повторяли в присутствии и в отсутствии дисперсии согласно изобретению. Количество использованной дисперсии составляло 1000 млн. долей в пересчете на количество сырой нефти. Процент эффективности был рассчитан по действию ингибитора парафина по сравнению с исходным уровнем (т.е. измерение без ингибитора воска). Результаты суммированы в следующей таблице.

Образец	Тест с холодным пальцем	Ингибирование
	по ингибированию	воска / %
	отложения воска / г	
Чистый	2,84	_
1	1,76	38

### Формула изобретения

- 1. Водная полимерная дисперсия, содержащая воду и
  - а) от 10 до 60 вес. процентов в пересчете на всю дисперсию, по меньшей мере, одного полимера Р, который можно получить реакцией реакционноспособных мономеров М, где реакционноспособные мономеры М включают
    - от 50 до 100 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера М1 общей формулы (I)

$$H_2C=CH-C(O)OR(I)$$
,

в которой R означает не разветвленную алкильную цепь, содержащую от 18 до 22 атомов углерода; и

- от 0 до 50 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера M2, который отличается от мономера M1;

где количества мономеров M1 и M2, в каждом случае, приведены в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M, используемых в реакции,

где полимер Р имеет средневесовой молекулярный вес  $M_{\rm w}$  от 20000 до 150000 г/моль, согласно стандарту DIN 55672-1:1995-02; и

где полимер P присутствует в форме частиц, имеющих средний размер частиц  $d_{50}$  от 50 нм до 1000 нм, определенный колоночной гидродинамической хроматографией;

b) от 5 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешиваемого с водой растворителя;

- с) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- d) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества.
- 2. Дисперсия по п. 1, где дисперсия дополнительно содержит менее чем 10 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М, по меньшей мере, одного защитного коллоида, или где дисперсия не содержит защитных коллоидов.
- 3. Дисперсия по п. 1 или 2, где, по меньшей мере, один мономер М1 представляет собой смесь, содержащую
  - от 40 до 55 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономера М1 формулы (I), в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 18 атомов углерода;
  - от 10 до 15 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономера М1 формулы (I), в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 20 атомов углерода; и
  - от 35 до 45 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономера М1 формулы (I), в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 22 атома углерода.
- 4. Дисперсия по любому из п.п. 1-3, где количество, по меньшей мере, одного мономера M2 составляет от 0 до 10 вес.

- процентов, в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров М.
- 5. Дисперсия по любому из п.п. 1 4, где, по меньшей мере, один мономер M2 выбирают из группы, которая включает
  - акрилатные мономеры общей формулы (II)

$$H_2C=CH-C(O)OR^3(II)$$
,

в которой  $R^3$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости, замещенную гидроксильной группой;

- акрилатные мономеры общей формулы (III)

$$H_2C=C(CH_3)-C(O)OR^4(III)$$
,

в которой  $R^4$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости, замещенную гидроксильной группой; и

- винильные ароматические мономеры.
- 6. Дисперсия по любому из п.п. 1 5, где, по меньшей мере, один мономер М2 представляет собой стирол, 2-этилгексилакрилат, метилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат или н-бутилакрилат.
- 7. Дисперсия по любому из п.п. 1-6, где, по меньшей мере, один смешивающийся с водой растворитель представляет собой гликоль.
- 8. Дисперсия по любому из п.п. 1-7, где, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представляет собой ароматический или алифатический углеводород, или их смесь.

- 9. Дисперсия по любому из п.п. 1-8, где, по меньшей мере, одно ионное поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество.
- 10. Дисперсия по любому из п.п. 1 9, где, по меньшей мере, одно ионное поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество формулы (IV)

$$R^{5}-O-(D)_{1}-(B)_{m}-(A)_{n}-XY^{-}M^{+}(IV)$$

в которой

- $R^5$  означает линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический и/или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 8 до 30 атомов углерода,
- А означает этиленокси-группу,
- В означает пропиленокси-группу и
- D означает бутиленокси-группу,
- 1 означает число от 0 до 30,
- m означает число от 0 до 30 и
- n означает число от 0 до 30,
- X означает  $(CH_2)_a[C(0)]_b(CH_2)_c$ , где а и с независимо один от другого имеют значения от 0 до 4 и b имеет значения 0 или 1;
- $M^+$  означает катион и
- $Y^-$  означает  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$  или  $C(0)O_-$ ,
- в которой

группы A, B и D могут быть распределены случайным образом, поочередно или в виде двух, трех, четырех или более блоков в любой последовательности, причем сумма 1 + m + n находится в диапазоне от 0 до 30.

11. Дисперсия по любому из п.п. 1 - 10, где, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество общей формулы (IVa)

$$R^5$$
-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>XY (IVa),

- в которой  $R^5$ , n, X и Y имеют значения, приведенные в п. 10.
- 12. Дисперсия по п. 10 11, где  $R^5$  означает линейный, насыщенный и алифатический углеводородный радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и/или 1 означает 0, и/или m означает от 0 до 3, и/или n означает от 1 до 30, и/или XY означает  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$  или C(0)  $CH_2CH_2C(0)$   $O^-$ .
- 13. Дисперсия по любому из п.п. 1 12, где полимер Р имеет средневесовой молекулярный вес  $M_{\rm w}$  от 20 000 до 100 000 г/моль.
- 14. Способ поучения водной полимерной дисперсии по любому из п.п.1 13, который включает стадии:
  - а) получения водной мономерной дисперсии, которая содержит
  - а1) от 10 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной полимерной дисперсии, реакционноспособного мономера М, где реационноспособный мономер М содержит
    - от 50 до 100 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособного мономера М, по меньшей мере, одного мономера М1 общей формулы (I)

# $H_2C=CH-C(O)OR(I)$ , и

- от 0 до 50 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособного мономера М, по меньшей мере, одного мономера М2, который отличается от мономера М1,

- где количества мономеров M1 и M2 приведены в каждом случае в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M;
- а2) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- а3) от 5 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешивающегося с водой растворителя;
- а4) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества; и
- b) ультразвуковой обработки или гомогенизации водной дисперсии мономера стадии a);
- с) добавления, по меньшей мере, одного инициатора полимеризации.
- 15. Способ по п. 14, при котором смесь, полученную на стадии а) обрабатывают не менее 5 минут, предпочтительно гомогенизатором высокого давления.
- 16. Способ по п. 14 или 15, при котором после стадии b) получают водную мономерную дисперсию в виде миниэмульсии.
- 17. Водная полимерная дисперсия, получаемая способом по любому из  $\pi.\pi.\ 14-16.$

18. Применение водной дисперсии по любому из п.п. 1 - 13 или 17 в качестве депрессанта температуры застывания, ингибитора воска или улучшителя текучести для сырой нефти, нефти и нефтепродуктов.

# Формула (как включена в IPRP)

- 1. Водная полимерная дисперсия, содержащая воду и
  - а) от 10 до 60 вес. процентов в пересчете на всю дисперсию, по меньшей мере, одного полимера Р, который можно получить реакцией реакционноспособных мономеров М, где реакционноспособные мономеры М включают
    - от 50 до 100 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера М1 общей формулы (I)

 $H_2C=CH-C(O)OR(I)$ 

- в которой R означает не разветвленную алкильную цепь, содержащую от 18 до 22 атомов углерода; и
- от 0 до 50 вес. процентов, по меньшей мере, одного мономера М2, который отличается от мономера М1 и выбирается из группы, включающей
  - акрилатные мономеры общей формулы (II),

$$H_2C=CH-C(O)OR^3(II)$$
,

- в которой  $R^3$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости замещенных гидроксильной группой;
- метакрилатные мономеры общей формулы (III)

$$H_2C=C(CH_3)-C(O)OR^4(III)$$
,

#### измененные страницы

где  $R^4$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углеродасаrbon atoms, при необходимости замещенных гидроксильной группой; и

#### - винильные ароматические мономеры;

где количества мономеров M1 и M2, в каждом случае, приведены в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M, используемых в реакции,

где полимер Р имеет средневесовой молекулярный вес  $M_{\rm w}$  от 20000 до 150000 г/моль, согласно стандарту DIN 55672-1:1995-02; и

где полимер Р присутствует в форме частиц, имеющих средний размер частиц  $d_{50}$  от 50 нм до 1000 нм, определенный колоночной гидродинамической хроматографией;

- b) от 5 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешиваемого с водой растворителя;
- с) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- d) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества.
- 2. Дисперсия по п. 1, где дисперсия дополнительно содержит менее чем 10 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М, по меньшей мере, одного защитного коллоида, или где дисперсия не содержит защитных коллоидов.

#### измененные страницы

- 3. Дисперсия по п. 1 или 2, где, по меньшей мере, один мономер М1 представляет собой смесь, содержащую
  - от 40 до 55 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономера М1 формулы (I), в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 18 атомов углерода;
  - от 10 до 15 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономера М1 формулы (I), в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 20 атомов углерода; и
  - от 35 до 45 вес. процентов, в пересчете на общее количество мономеров М1, мономера М1 формулы (I), в которой R означает неразветвленную алкильную цепь, содержащую 22 атома углерода.
- 4. Дисперсия по любому из п.п. 1-3, где количество, по меньшей мере, одного мономера M2 составляет от 0 до 10 вес. процентов, в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M.
- 5. Дисперсия по любому из п.п. 1 4, где, по меньшей мере, один мономер M2 выбирают из группы, которая включает
  - акрилатные мономеры общей формулы (II)

$$H_2C=CH-C(O)OR^3(II)$$
,

в которой  $R^3$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости, замещенную гидроксильной группой;

- акрилатные мономеры общей формулы (III)

$$H_2C=C(CH_3)-C(O)OR^4(III)$$
,

в которой  $R^4$  означает разветвленную или неразветвленную алкильную цепь, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, при необходимости, замещенную гидроксильной группой.

- 6. Дисперсия по любому из п.п. 1 5, где, по меньшей мере, один мономер М2 представляет собой стирол, 2-этилгексилакрилат, метилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат или н-бутилакрилат.
- 7. Дисперсия по любому из п.п. 1 6, где, по меньшей мере, один смешивающийся с водой растворитель представляет собой гликоль.
- 8. Дисперсия по любому из п.п. 1-7, где, по меньшей мере, один гидрофобный органический растворитель представляет собой ароматический или алифатический углеводород, или их смесь.
- 9. Дисперсия по любому из п.п. 1-8, где, по меньшей мере, одно ионное поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество.
- 10. Дисперсия по любому из п.п. 1 9, где, по меньшей мере, одно ионное поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество формулы (IV)

$$R^{5}$$
-O-(D)<sub>1</sub>-(B)<sub>m</sub>-(A)<sub>n</sub>-XY<sup>-</sup>M<sup>+</sup> (IV),

в которой

- $R^5$  означает линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический и/или ароматический углеводородный радикал, содержащий от 8 до 30 атомов углерода,
- А означает этиленокси-группу,

- В означает пропиленокси-группу и
- D означает бутиленокси-группу,
- 1 означает число от 0 до 30,
- m означает число от 0 до 30 и
- n означает число от 0 до 30,
- X означает  $(CH_2)_a[C(0)]_b(CH_2)_c$ , где а и с независимо один от другого имеют значения от 0 до 4 и b имеет значения 0 или 1;
- $M^+$  означает катион и
- $Y^-$  означает  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$  или  $C(0)O_{-}$
- в которой

группы A, B и D могут быть распределены случайным образом, поочередно или в виде двух, трех, четырех или более блоков в любой последовательности, причем сумма 1 + m + n находится в диапазоне от 0 до 30.

11. Дисперсия по любому из п.п. 1 - 10, где, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество представляет собой анионное поверхностно-активное вещество общей формулы (IVa)

$$R^5-O-(CH_2CH_2O)_nXY$$
 (IVa),

в которой  $R^5$ , n, X и Y имеют значения, приведенные в п. 10.

- 12. Дисперсия по п. 10 11, где  $R^5$  означает линейный, насыщенный и алифатический углеводородный радикал, содержащий от 10 до 20 атомов углерода и/или 1 означает 0, и/или m означает от 0 до 3, и/или n означает от 1 до 30, и/или XY означает  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$  или  $C(0) CH_2CH_2C(0) O^-$ .
- 13. Дисперсия по любому из п.п. 1 12, где полимер Р имеет средневесовой молекулярный вес  $M_{\rm w}$  от 20 000 до 100 000 г/моль.

- 14. Способ получения водной полимерной дисперсии по любому из  $n.n.\ 1-13$ , который включает стадии:
  - а) получения водной мономерной дисперсии, которая содержит
  - а1) от 10 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной полимерной дисперсии, реакционноспособного мономера М, где реационноспособный мономер М содержит
    - от 50 до 100 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособного мономера М, по меньшей мере, одного мономера М1 общей формулы (I)

$$H_2C=CH-C(O)OR(I)$$
, и

- от 0 до 50 вес. процентов, в пересчете на общее количество реакционноспособного мономера М, по меньшей мере, одного мономера М2, который отличается от мономера М1 и определен в п. 1,

где количества мономеров M1 и M2 приведены в каждом случае в пересчете на общее количество всех реакционноспособных мономеров M;

- а2) от 5 до 40 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного гидрофобного органического растворителя;
- а3) от 5 до 60 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного смешивающегося с водой растворителя;

- а4) от 0,1 до 20 вес. процентов, в пересчете на общее количество полученной водной полимерной дисперсии, по меньшей мере, одного ионного поверхностно-активного вещества; и
- b) ультразвуковой обработки или гомогенизации водной дисперсии мономера стадии a);
- с) добавления, по меньшей мере, одного инициатора полимеризации.
- 15. Способ по п. 14, при котором смесь, полученную на стадии а) обрабатывают не менее 5 минут, предпочтительно гомогенизатором высокого давления.
- 16. Способ по п. 14 или 15, при котором после стадии b) получают водную мономерную дисперсию в виде миниэмульсии.
- 17. Водная полимерная дисперсия, получаемая способом по любому из п.п. 14 16.
- 18. Применение водной дисперсии по любому из п.п. 1 13 или 17 в качестве депрессанта температуры застывания, ингибитора воска или улучшителя текучести для сырой нефти, нефти и нефтепродуктов.