

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092053** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2020.12.28

(22) Дата подачи заявки
2019.03.19

(51) Int. Cl. *C08G 83/00* (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C10M 101/00 (2006.01)
C10M 107/32 (2006.01)
C10M 111/04 (2006.01)

(54) **НОВЫЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЙ, ПРИСАДКИ, СНИЖАЮЩЕЙ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ, В КАЧЕСТВЕ СМАЗКИ ИЛИ В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ**

(31) 18163934.5

(32) 2018.03.26

(33) EP

(86) PCT/EP2019/056830

(87) WO 2019/185401 2019.10.03

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

Мюллер-Кристадуро Анна Мария,
Борес Эдвард, Френцель Штефан
(DE), Фу Сяо (SG), Вестерхаус Феликс
Александр, Ноак Тина, Кират
Радослав (DE)

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(57) Изобретение относится к способу получения смеси гиперразветвленных полиэфиров, получаемой взаимодействием гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (B), по меньшей мере с одной группой карбоновой кислоты и по меньшей мере двумя гидроксильными группами, с диолом (C), имеющим молекулярную массу более 100 г/моль, необязательно в присутствии по меньшей мере одного дополнительного реагента, причем по меньшей мере одним дополнительным реагентом является полиол (A), имеющий по меньшей мере три гидроксильные группы, в условиях реакций, допускающих образование сложного и простого эфиров; и взаимодействием смеси, полученной на стадии (a) с гидрофобной карбоновой кислотой (D), в результате чего образуется смесь гиперразветвленных полиэфиров. Изобретение также относится к указанной смеси гиперразветвленных полиэфиров и применению в качестве ингибитора парафиноотложения, присадки, снижающие температуру потери текучести, смазочного материала или смазочных масел.

A1

202092053

202092053

A1

Новые гиперразветвленные полиэфиры и их применение в качестве ингибитора парафиноотложения, присадки снижающей температуру застывания, в качестве смазки или в смазочных маслах

Описание

Настоящее изобретение относится к способу получения смеси гиперразветвленных полиэфиров, получаемой взаимодействием гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (В), по меньшей мере, с одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, с диолом (С), имеющим молекулярную массу более 100 г/моль, необязательно в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, одним дополнительным реагентом является полиол (А), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы в условиях реакции, допускающих образование сложного эфира и эфира; и взаимодействием смеси, полученной на стадии а) с гидрофобной карбоновой кислотой (D), в результате которого образуется смесь гиперразветвленных полиэфиров. Данное изобретение также относится к указанной смеси гиперразветвленных полиэфиров и применению ее в качестве ингибитора парафиноотложения, присадки, снижающей температуру потери текучести (депрессорной присадки), смазочного материала или в составе смазочных масел.

Подземные нефтяные пласты обычно имеют относительно высокие температуры. Таким образом, после выхода сырой нефти на поверхность, добываемая сырая нефть охлаждается в большей или меньшей степени в зависимости от температуры добычи и условий хранения или транспортировки.

По своему происхождению сырые нефти имеют различные пропорции восков, которые состоят в основном из длинноцепочечных n-парафинов. В зависимости от типа сырой нефти доля таких парафинов обычно может составлять от 1 до 30% по весу сырой нефти. Когда температура опускается ниже определенного уровня в процессе охлаждения, парафины могут кристаллизоваться, как правило, в виде пластинок. Осажденные парафины значительно ухудшают текучесть нефти. Кристаллы N-парафина в форме пластинок могут образовывать своего рода структуру карточного домика, который окружает сырую нефть, так что сырая нефть перестает течь, даже если преобладающая часть ее все еще находится в жидком состоянии. Самая низкая температура, при которой образец нефти все еще просто течет в процессе охлаждения, называется температурой застывания или точкой потери текучести ("предел текучести"). Для измерения температуры застывания используются стандартизированные методы испытаний. Осажденные парафины могут блокировать фильтры, насосы, трубопроводы и другие установки или осажаться в резервуарах, что требует обеспечения высокого уровня очистки.

Температура залежей нефти обычно выше комнатной температуры, например, от 40°C до 100°C. Сырая нефть добывается из таких залежей еще теплой, и она естественным обра-

зом более или менее быстро охлаждается до комнатной температуры в ходе или после добычи, или же до более низких температур при соответствующих климатических условиях. Сырые нефти могут иметь температуру потери текучести выше комнатной температуры, так что сырые нефти такого рода могут затвердевать в процессе или после добычи.

Известно, что температура застывания сырой нефти может быть снижена с помощью подходящих присадок. Это может предотвратить выпадение парафинов в осадок в процессе охлаждения добываемой сырой нефти. Подходящие присадки, во-первых, предотвращают образование указанных структур, похожих на карточные домики, и таким образом снижают температуру, при которой сырая нефть затвердевает. Кроме того, присадки могут способствовать образованию тонких, хорошо кристаллизованных, неагломерирующихся кристаллов парафина, так что обеспечивается бесперебойный транспорт нефти. Такие присадки также называют понизителями температуры застывания или присадками для улучшения текучести.

Ингибиторы парафинообразования или ингибиторы парафиноотложения относятся к тем веществам, которые предназначены для предотвращения осаждения парафинов или парафиновых восков на поверхностях, контактирующих с сырой нефтью или другими воскодержащими нефтепродуктами и/или минеральным топливом.

Один класс химических соединений, которые были предложены в качестве понизителей температуры застывания, ингибиторов парафинов или присадок для улучшения текучести в условиях низких температур, включает дендритные или гиперразветвленные полимеры или их производные.

В заявке на изобретение WO 96/12755 A1 описывается малорастворимая присадка для улучшения текучести в условиях низких температур на основе дендримера, содержащая аминное центральное ядро, связанное через множество полярных групп с дендритным телом, которое связано через множество полярных групп с гидрокарбильной периферийной частью, состоящей из *n*-алкильных групп с от 8 до 1000 атомов углерода.

Алан Р. Катрицкий и др., Journal of the Chinese Chemical Society, 1997, 44, 575 – 580 описывают синтез дендраминов и дендрамидов и их применение в нефтяной промышленности, в частности в качестве ингибиторов парафиноотложения.

В EP 1 557 411 A2 описывается зародышеобразователь на основе гиперразветвленных полимеров, содержащий сверхразветвленное ядро, с которым алкильные цепи C₈-C₄₀ связаны через сложноэфирные, карбонатные, тиоэфирные, амидные, уретановые, мочевиновые или CO-CH₂CH₂-NR' - группы. Зародышеобразователь может быть использован для улучшения свойств текучести в условиях низких температур парафинодержащих сырых нефтей, топлив, нефтей, смазочных материалов или в топливах на жировой основе.

В заявке на изобретение WO 2006/056578 A1 описывается способ улучшения текучести смеси, содержащей парафин и другие углеводороды, который включает добавление гиперразветвленного полиэфирамида.

В заявке на изобретение WO 2013/019704 A1 раскрывается присадка для улучшения текучести углеводорода, содержащая разветвленное дендритное ядро, имеющая по меньшей мере 16 гидроксильных концевых групп, и в которой, по меньшей мере, одна из гидроксильных концевых групп является эстерифицированной с по меньшей мере одним фрагментом карбоновой кислоты, содержащим от 6 до 30 атомов углерода. Дендритное ядро содержит четырехкомпонентный углеродный центр. Кроме того, данный документ касается способа извлечения углеводородного флюида из скважины, включающему стадию добавления указанной присадки для улучшения свойств флюида к углеводородному флюиду. В заявке WO 2015/070121 A1 раскрывается использование того же продукта, что и ингибитор асфальтенов.

*Khadid I. Kabel et al., Research on Chemical Intermediates, 2015, 41 (1), 457-474 (Хадид И. Кабель и др., Исследование промежуточных продуктов химической реакции, 2015 г., 41 (1), 457-474), описывают синтез и оценку полиамидаминового дендримера (ПАМАМ) и блок-сополимера PDPF-*b*-POP в качестве ингибитора/диспергатора асфальтенов.*

Продукты реакции, полученные из полиолов с поликарбоновыми кислотами, которые также могут быть использованы для получения гиперразветвленных полиэфиров, также известны в качестве смазочных материалов. В заявке на изобретение WO 2014/13380 A1 описывается сложный полиольный эфир, полученный из полиола, дикарбоновой кислоты и монокарбоновой кислоты.

По-прежнему существует потребность в усовершенствованных понизителях температуры застывания сырой нефти на основе гиперразветвленных полимеров.

Поэтому задачей настоящего изобретения является создание улучшенных понизителей температуры застывания для сырых нефтей на основе гиперразветвленных полимеров, их получение и применение.

Поставленная задача достигается способом получения гиперразветвленной полиэфирной смеси, получаемой путем

- (a) взаимодействием гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (B), по меньшей мере, с одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, с диолом (C), имеющим молекулярную массу более 100 г/моль, необязательно в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, один дополнительный реагент представляет собой полиол (A), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, в условиях реакции, допускающих образование сложных и простых эфиров; и

(b) взаимодействием смеси, полученной на стадии (a), с гидрофобной карбоновой кислотой (D), в результате которого образуется смесь гиперразветвленных полиэфиров.

Данная задача также достигается путем получения гиперразветвленной полиэфирной смеси, получаемой способом настоящего изобретения для получения гиперразветвленной полиэфирной смеси.

Эта задача также достигается применением указанной гиперразветвленной полиэфирной смеси настоящего изобретения в качестве ингибитора парафиноотложения, в качестве присадки, снижающей температуру потери текучести, а также в качестве смазочного материала или в составе смазочных масел.

Удивительно, но было обнаружено, что модификация гиперразветвленных полимеров с удлинителями цепей в виде диола, как упоминалось выше, дает продукты со значительно улучшенными характеристиками в качестве присадки, снижающей температуру потери текучести для сырых нефтей.

Термин "состоящий" или "состоит" означает в общем включать, тогда как "состоящий из" или "состоит из" означает только явно упомянутые компоненты.

Способ получения гиперразветвленной полиэфирной смеси согласно настоящему изобретению включает, по меньшей мере, две стадии (a) и (b). Дополнительные стадии, такие как очистка и разделение, а также дополнительные стадии реакции также могут быть включены. Однако предпочтительно, чтобы никакие дополнительные стадии реакции не включались.

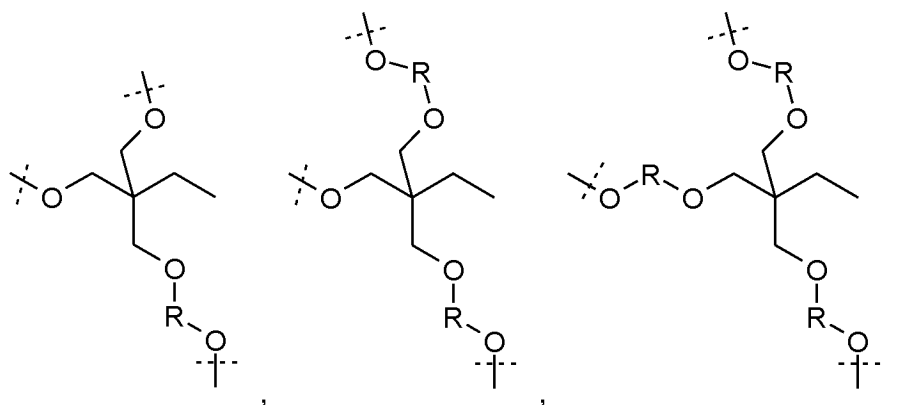
На стадии (a) гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (B) с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, реагирует с диолом (C), имеющим молекулярную массу более 100 г/моль, необязательно в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, один дополнительный реагент представляет собой полиол (A), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, в условиях реакции, допускающих образование сложных эфиров и простых эфиров.

Соответственно, на стадии (a) реакционная смесь состоит только из кислоты (B) и диола (C) или кислоты (B), диола (C) и полиола (A) или кислоты (B), диола (C), полиола (A) и одного или более, например одного, двух, трех или четырех других реагентов, отличных от соединений (A), (B) или (C). Однако предпочтительно, чтобы данная реакционная смесь на стадии (a) состояла из соединений (A), (B) и (C).

Таким образом, в преимущественном воплощении на стадии (а) гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (В), вступает в реакцию с диолом (С) и полиолом (А).

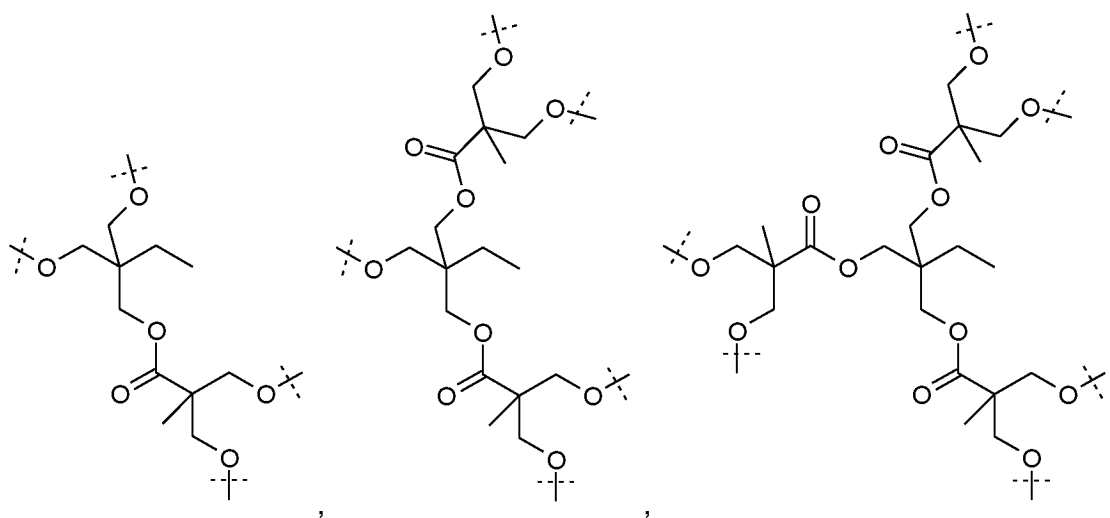
Условия реакции допускают образование сложного и простого эфиров. Соответственно, гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (В) с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, с двумя гидроксильными группами, может вступать в реакцию с карбоксикислотной группой с гидроксильной группой соединения (В), с гидроксильной группой соединения (С) и гидроксильной группой соединения (А), если они присутствуют, для образования функциональной группы сложного эфира карбоновой кислоты. Кроме того, гидроксильные группы соединения (А), если они присутствуют, соединения (В) и соединения (С) могут образовывать эфирные связи. Поскольку условия реакции допускают образование сложного и простого эфиров, полученный продукт реакции на стадии (а) представляет собой смесь различных карбоновых эфиров, имеющих эфирные функциональные группы, и, таким образом, гиперразветвленный полиэфир настоящего изобретения также является смесью.

Предпочтительно, смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, возникающую в результате образования эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы полиола (А), если присутствует, с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой диола (С). Например, если соединение (А) представляет собой 1,1,1-триметилпропан и соединение (С) имеет формулу HO-R-OH, то предпочтительно, чтобы смесь гиперразветвленных полиэфиров содержала полиэфир, показывающий, по меньшей мере, одну из следующих предпочтительных и более предпочтительных частичных структур, где пунктирная линия указывает на присоединение к остальной части молекулы:

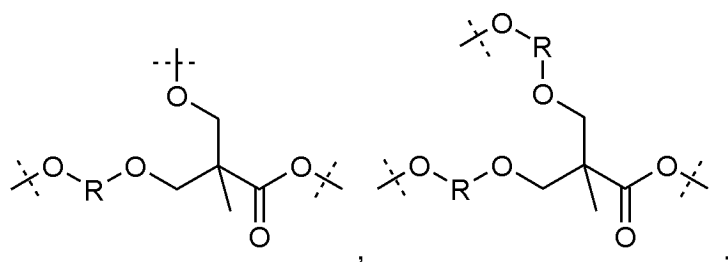


Предпочтительно, смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, возникающую в результате образования сложного эфира, по меньшей мере, из одной гидроксильной группы полиола (А), если присутствует, с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (В). Например, в случае, если соединение (А) представляет собой 1,1,1-триметилпропан и соединение (В) представляет собой диметилпропионовую кислоту,

то предпочтительно, чтобы смесь гиперразветвленных полиэфиров содержала полиэфир, показывающий, по меньшей мере, одну из следующих предпочтительных и более предпочтительных частичных структур, где пунктирная линия указывает на присоединение к остальной части молекулы:



Предпочтительно, смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, возникающую в результате образования простого эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (В), с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой диола (С). Например, в случае, если соединение (В) представляет собой диметилпропионовую кислоту, а соединение (С) представляет собой HO-R-OH, то предпочтительно, чтобы смесь гиперразветвленных полиэфиров содержала полиэфир, демонстрирующий, по меньшей мере, одну из следующих предпочтительных и более предпочтительных частичных структур, где пунктирная линия указывает на присоединение к остальной части молекулы:



Полиол (А), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, характеризуется тремя, четырьмя, пятью, шестью или более, предпочтительно тремя, четырьмя, пятью или шестью, более предпочтительно тремя, четырьмя или пятью, еще более предпочтительно тремя или четырьмя, еще более предпочтительно тремя гидроксильными группами. Приставка "поли" в термине "полиол" относится к числу гидроксильных групп. Полиолы (А) также упоминаются здесь как, "по меньшей мере, трифункциональные спирты".

Соответственно, в преимущественном воплощении полиол (А), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, является полиолом (А), имеющим три гидроксильные группы.

По меньшей мере, реакционноспособные трифункциональные спирты (А) включают, например, следующие: глицерин, бутан-1,2,4-триол, п-пентан-1,2,5-триол, п-пентан-1,3,5-триол, п-гексан-1,2,6-триол, п-гексан-1,2,5-триол, п-гексан-1,3,6-триол, триметилолбутан, триметилолпропан или ди-триметилолпропан, триметилолэтан, пентаэритрит или дипентаэритрит; сахароспирты, такие как мезоэритрит, треит, сорбит, маннит, например, или смеси вышеперечисленных, по меньшей мере, трифункциональных спиртов (А). Предпочтение отдается использованию глицерина, триметилолпропана, триметилолэтана и пентаэритрита. Однако также могут быть использованы алкоксилированные производные указанных полиолов (А). Таким образом, более предпочтительно полиол (А) представляет собой 1,1,1-триметилолпропан, глицерин или алкоксилированное производное 1,1,1-триметилолпропана или глицерина, более предпочтительно 1,1,1-триметилолпропан или глицерин, еще более предпочтительно 1,1,1-триметилолпропан. Предпочтительно, чтобы полиол (А) не содержал функциональных групп, отличных от гидроксильных групп. Ссылка на "полиол" или "определенный полиол" также включает смеси более чем одного полиола, которые различаются до тех пор, пока число гидроксильных групп составляет не менее трех. Однако предпочтительно использовать только один полиол.

По меньшей мере, трифункциональные спирты (А), которые вступают в реакцию согласно способу настоящего изобретения, могут иметь гидроксильные группы, каждая из которых имеет равную реакционную способность. Предпочтение здесь также отдается, по меньшей мере, трифункциональным спиртам, у которых ОН-группы изначально имеют одинаковую реакционную способность, но в которых при взаимодействии, по меньшей мере, с одной кислотной группой возможно снижение реакционной способности, вызванное стерическими или электронными воздействиями, среди остальных ОН-групп. Это имеет место, например, при использовании триметилолпропана или пентаэритрита.

Однако, по меньшей мере, трифункциональные спирты (А), которые вступают в реакцию согласно способу настоящего изобретения, могут также содержать гидроксильные группы, имеющие, по меньшей мере, две химически различные реакционные способности. Различная реакционная способность функциональных групп может быть обусловлена либо химическими причинами (например, первичная/вторичная/третичная ОН-группа), либо стерическими. В качестве примера полиол (А) может быть триолом, который содержит первичные и вторичные гидроксильные группы; предпочтительным примером является глицерин.

Гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (В) с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, характеризуется одной, двумя, тремя или более функциональными группами карбоновой кислоты и дополнительно двумя, тремя, четырьмя, пятью, шестью или более гидроксиль-

ными группами. Предпочтительно карбоновая кислота (B) характеризуется одной или двумя, предпочтительно одной, группами карбоновых кислот и двумя или тремя, предпочтительно двумя гидроксильными группами. Гидроксильная группа содержит карбоновые кислоты (B), также именуемые в данном тексте как “олигогидроксикарбоновые кислоты”.

Соответственно, в преимущественном воплощении гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (B), имеющую, по меньшей мере, одну группу карбоновой кислоты и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, имеет одну группу карбоновой кислоты и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, более предпочтительно одну группу карбоновой кислоты и две гидроксильные группы. Карбоновая кислота (B) может иметь дополнительные функциональные группы, но предпочтительно, чтобы никакие функциональные группы не присутствовали, кроме вышеупомянутых карбоновой кислоты и гидроксильных групп.

Олигогидроксикарбоновые кислоты (B) могут содержать ароматические группы или могут быть алифатическими и предпочтительно являются алифатическими.

Гидроксильные группы могут присутствовать предпочтительно в форме гидроксиметильных групп (-CH₂-OH).

Одним из примеров соединений, имеющих точно одну группу карбоновых кислот, которые содержат более двух гидроксиметильных групп в положении 2 относительно карбоксильной группы, является 2,2,2-трис (гидроксиметил)уксусная кислота. Такой олигогидроксикарбоновой кислотой, которая содержит гидроксильные группы в форме, отличной от гидроксиметильных групп, является, например, 2,3-дигидроксипропионовая кислота. Примерами соединений, имеющих ровно одну карбоксильную группу и содержащих более двух гидроксильных групп, являются сахарокислоты, такие как глюконовая кислота, глюкаронвая кислота, глюкуроновая кислота, галактуроновая кислота или слизевая кислота (галактаровая кислота).

Также могут быть использованы ароматические дигидроксикарбоновые кислоты, такие как 2,4 -, 2,6 - и предпочтительно 3,5-дигидроксибензойная кислота или 4,4-бис(4-гидроксифенил)валериановая кислота.

Особенно предпочтительными олигогидроксикарбоновыми кислотами (B) являются 2,2-бис(гидроксиметил) алкан-карбоновые кислоты.

Примерами 2,2-бис(гидроксиметил)алканкарбоновых кислот, которые могут быть использованы в соответствии с данным изобретением, являются кислоты, имеющие от пяти до двенадцати атомов углерода, предпочтительно от пяти до семи, более предпочтительно шесть атомов углерода, такие как, например, 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (диметилпропионовая кислота), 2,2-бис(гидроксиметил)масляная кислота (диметилмасляная кислота) и 2,2-бис(гидроксиметил)валериановая кислота, предпочтительно 2,2-

бис(гидроксиметил)масляная кислота (диметилолмасляная кислота), гидроксиметилпропионовая кислота(диметилолпропионовая кислота) или 2,2-бис (гидроксиметил)масляная кислота(диметилолмасляная кислота) и особенно предпочтительно 2,2-бис (гидроксиметил) масляная кислота (диметилолмасляная кислота) и 2,2-дигидроксиметилпропионовая кислота (диметилолпропионовая кислота), еще более предпочтительно диметилолпропионовая кислота.

Олигогидроксикарбоновые кислоты (B) могут использоваться в виде солей, например аммония или солей щелочных металлов, или могут использоваться преимущественно в виде свободных кислот. Термин "карбоновая кислота (B) "или" определенная карбоновая кислота (B)" также включает смесь более чем одной, например двух, трех или четырех карбоновых кислот (B). Кроме того, термин "карбоновая кислота (B)" по смыслу настоящего изобретения также включает активированные производные группы карбоновых кислот, такие как сложные эфиры, ангидриды, хлориды кислот, которые могут быть использованы для образования сложных эфиров и которые могут быть более подходящими, чем немодифицированная карбоновая кислота. Однако предпочтительно, чтобы в качестве таковой использовалась карбоновая кислота (B).

Диол (C) имеет молекулярную массу более 100 г/моль. Диол характеризуется тем, что он имеет две гидроксильные группы, предпочтительно в форме-CH₂-ОН.

Диолами (C) являются, например, пентан-1,3-диол, пентан-1,4-диол, пентан-1,5-диол, пентан-2,3-диол, пентан-2,4-диол, гексан-1,2-диол, гексан-1,3-диол, гексан-1,4-диол, гексан-1,5-диол, гексан-1,6-диол, гексан-2,5-диол, гептан-1,2-диол, 1,7-гептандиол, 1,8-октандиол, 1,2-октандиол, 1,9-нонандиол, 1,10-декандиол, 1,2-декандиол, 1,12-додекандиол, 1,2-додекандиол, 1,5-гексадиен-3,4-диол, циклопентандиолы, циклогександиолы, инозит и производные, 2-метил-2,4-пентандиол, 2,4-диметил-2,4-пентандиол, 2-этил-1,3-гександиол, 2,5-диметил-2,5-гександиол, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол, пинакол, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, полиэтиленгликоли HO(CH₂CH₂O)_n-H, полипропиленгликоли HO(CH[CH₃]CH₂O)_n-H, политетрагидрофуран (поли-THF) HO-[(CH₂)₄-O]_n-H или смеси двух или более представителей вышеперечисленных соединений, причем n является целое число со значением, скорректированным в соответствии с молекулярной массой полимера. Одна или обе гидроксильные группы в вышеупомянутых диолах также могут быть замещены SH-группами. Также могут быть использованы активированные формы диолов (C), которые могут вступать в реакцию с образованием карбоновых эфиров и/или простых эфиров. Термин "диол (C) "или" определенный диол (C)" также включает смеси двух или более диолов, особенно в том случае, если диол (C) является полимерным диолом. Предпочтение отдается полимерному диолу, предпочтительно полиэфирдиолу, предпочтительно с числом средних молекулярных масс не менее 150 г / моль. Предпочтение отдается простому полиэфирному диолу представляющему собой полиэтилен гликоль, полипропилен гликоль и политетрагидрофуран (поли-THF).

Молекулярная масса или среднечисленная молекулярная масса для смесей диола (С) составляет более 100 г/моль, предпочтительно не менее 150 г/моль, более предпочтительно не менее 500 г/моль. Предпочтительно молекулярная масса или среднечисленная молекулярная масса составляет не более 10000 г/моль, более предпочтительно не более 7500 г/моль, еще более предпочтительно не более 5000 г / моль. Таким образом, предпочтительным диапазоном является диапазон от >100 г/моль до 10000 г/моль, более предпочтительно от 150 г/моль до 10000 г/моль, более предпочтительно от 500 г/моль до 10000 г/моль, еще более предпочтительно от 500 до 7500 г/моль, еще более предпочтительно от 500 до 5000 г/моль. Приводимые в качестве примера среднечисленные молекулярные массы составляют 1000 г/моль, 2000 г/моль и 4000 г / моль.

Стадия (а) способа настоящего изобретения предпочтительно осуществляется тем, что в качестве исходного материала используют такое молярное соотношение карбоновой кислоты (В) и полиола (А), (В): (А), которое составляет от 1000:1 до 10:1. Более предпочтительно соотношение составляет от 700:1 до 50:1, еще более предпочтительно от 500:1 до 75:1, еще более предпочтительно от 300:1 до 100:1, еще более предпочтительно от 250:1 до 150:1, например 200: 1.

Стадия (а) способа настоящего изобретения предпочтительно осуществляется тем, что в качестве исходного материала используют такое молярное соотношение карбоновой кислоты (В) и диола (С), (В): (С), которое составляет от 1000:1 до 10:1. Более предпочтительно соотношение составляет от 700:1 до 25:1, еще более предпочтительно от 500:1 до 50:1, еще более предпочтительно от 300:1 до 75:1, еще более предпочтительно от 200:1 до 100:1, например 150: 1.

Способ данного изобретения предусматривает осуществление в присутствии растворителя или без растворителя. Предпочтительно реакцию на стадии (а) проводят без растворителя.

Подходящие примеры растворителей включают углеводороды, такие как парафины или ароматические углеводороды. Особенно подходящими парафинами являются n-гептан и циклогексан. Особенно подходящими ароматическими углеводородами являются толуол, орто-ксилол, мета-ксилол, пара-ксилол, смесь изомеров ксилола, этилбензол, хлорбензол и орто - и мета-дихлорбензол. Дополнительные растворители, которые особенно подходят в отсутствие кислотных катализаторов, включают следующие: эфиры, такие как диоксан или тетрагидрофуран, и кетоны, такие как, например, метилэтилкетон и метилизобутилкетон.

Количество добавляемого растворителя может составлять не менее 0,1 вес.% в зависимости от массы используемых исходных материалов вступающих в реакцию, предпочтительно не менее 1 вес.% и более предпочтительно не менее 10 вес.%. Также можно использовать избыток растворителя, исходя из, например, количества от 1,01 до 10 раз превышающего массы исходных применяемых материалов вступающих в реакцию. Коли -

чество растворителя более чем в 100 раз больше массы исходных применяемых материалов вступающих в реакцию, не является выгодным, так как при значительно более низких концентрациях реагентов скорость реакции заметно падает, что приводит к неэкономично длительному времени реакции.

Способ настоящего изобретения может осуществляться в присутствии обезвоживающей присадки, которую добавляют в начале реакции. Подходящие примеры включают молекулярные сита, в частности молекулярные сита 4 Å, $MgSO_4$ и Na_2SO_4 . Также возможно во время реакции добавить дополнительную обезвоживающую присадку или заменить обезвоживающую присадку присадкой для удаления пресной воды. Также можно отгонять дистилляцией воду или спирт, образующиеся в процессе реакции, и использовать, например, водоотделитель. Способ настоящего изобретения может применяться при отсутствии кислотных катализаторов. Предпочтительно действовать в присутствии кислотного неорганического, металлоорганического или органического катализатора или смесей двух или более кислотных неорганических, металлоорганических или органических катализаторов.

Таким образом, предпочтительно, чтобы условия реакции на стадии (а) включали кислотную среду, предпочтительно чтобы реакция на стадии (а) осуществлялась в присутствии какой-либо кислоты.

Кислотные неорганические катализаторы для целей настоящего изобретения включают, например, серную кислоту, фосфорную кислоту, фосфоновую кислоту, гипофосфорную кислоту, гидрат сульфата алюминия, алюм (алюминиевые квасцы), кислотный силикагель ($pH=6$, особенно $pH=5$) и кислотную окись алюминия. Также возможно применять, например, соединения алюминия общей формулы $Al(OR)_3$ и титанаты с общей формулой $Ti(OR)_4$ в качестве кислотных неорганических катализаторов, причем каждый радикал R может быть идентичен или различаться и выбирается независимо от других из C1-C10-алкильных радикалов, таких как метил, этил, n-пропил, изопропил, n-бутил, изобутил, сек-бутил, трет-бутил, n-пентил, изопентил, сек-пентил, неопентил, 1,2-диметилпропил, изоамил, n-гексил, изогексил, сек-гексил, n-гептил, изогептил, n-октил, 2-этилгексил, n-нонил или n-децил, C3-C12-циклоалкильные радикалы, примерами которых являются циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклононил, циклодецил, циклоундецил и циклододецил; предпочтительно циклопентил, циклогексил и циклогептил.

Предпочтительно, чтобы радикалы R в соединениях $Al(OR)_3$ и $Ti(OR)_4$ были идентичны и выбирались из изопропила или 2-этилгексила.

Предпочтительные кислотные металлоорганические катализаторы выбираются, например, из оксидов диалкилтина R_2SnO , где R - представляет собой радикал, определенный выше. Одним из наиболее предпочтительных представителей кислотных металлооргани -

ческих катализаторов является ди-п-бутилтин оксид, имеющийся в продаже в виде оксо-олова.

Предпочтительными кислотными органическими катализаторами являются кислотные органические соединения, содержащие, например, фосфатные группы, сульфокислотные группы, сульфатные группы или фосфоновые кислотные группы. Особо предпочтительными являются сульфокислоты, такие как пара-толуолсульфоновая кислота или, например, метансульфоновая кислота. Кислотные ионообменные вещества также могут быть использованы в качестве кислотных органических катализаторов, примерами которых являются полистирольные смолы, содержащие сульфокислотные группы и сшитые с 2 мол. % дивинилбензола. Особенно предпочтительна метансульфоновая кислота.

Можно также использовать комбинации двух или более вышеупомянутых катализаторов. Другая возможность заключается в использовании тех органических или металлоорганических или других неорганических катализаторов в форме дискретных молекул, в иммобилизованной форме.

Если желательно использование кислотных неорганических, металлоорганических или органических катализаторов, то количество катализатора, используемого в соответствии с изобретением, составляет от 0,01 до 10 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 2 вес.%, более предпочтительно от 0,2 до 1 вес.%, каждый в зависимости от общего количества реагентов.

Стадия (А) способа согласно настоящему изобретению предпочтительно осуществляется в атмосфере инертного газа, то есть, например, в атмосфере двуокиси углерода, азота или благородного газа, среди которых, в частности, может быть упомянут аргон. Предпочтительно использовать газообразный азот.

Стадия (А) способа настоящего изобретения предпочтительно проводится при температурах, допускающих образование карбоновых сложных эфиров и простых эфиров. Предпочтительно, условия реакции на стадии (а) включают температуру реакции более 80°C, предпочтительно более 100°C, более предпочтительно более 120°C, еще более предпочтительно более 140°C. Однако температура не должна превышать 250°C. Таким образом, предпочтительный диапазон температур реакции составляет от >80°C до 250°C, более предпочтительно от >100°C до 200°C, еще более предпочтительно от >120°C до 180°C и еще более предпочтительно от >140°C до 170°C.

Условия давления на стадии (а) способа данного изобретения сами по себе не являются критическими. Можно действовать при значительно пониженном давлении, например, от 10 до 500 мбар. Способ настоящего изобретения может также применяться при давлениях выше 500 мбар. По соображениям простоты предпочтительно проводить реакцию при атмосферном давлении, хотя ее можно проводить и при слегка повышенном давлении, например до 1200 мбар. Еще одна возможность - проведение реакции при значительно

повышенном давлении, например, при давлении до 10 бар. Предпочтительно проведение реакции при атмосферном давлении.

Время реакции способа настоящего изобретения обычно составляет от 10 минут до 48 часов, предпочтительно от 30 минут до 24 часов и более предпочтительно от 1 до 16 часов.

После окончания реакции стадии (а) гиперразветвленные полиэфиры с высокой реакционной способностью функциональных групп могут быть легко выделены, например, путем удаления катализатора фильтрацией и концентрирования фильтрата, как правило, в условиях пониженного давления. Другие весьма подходящие методы обработки включают осаждение после добавления воды и последующую промывку и сушку. Однако предпочтительно, чтобы этап (b) осуществлялся непосредственно, без указанных выделенных этапов.

На стадии (b) способа настоящего изобретения смесь, полученная на стадии (а), реагирует с гидрофобной карбоновой кислотой (D), в результате чего получается смесь гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения.

Гидрофобная карбоновая кислота (D) может быть использована в чистом виде или в форме соли или в активированной форме, как описано для карбоновой кислоты (B), а также в виде одного соединения или в виде смеси различных кислот (D). Соответственно, термин "карбоновая кислота (D)" согласно настоящему изобретению также включает соли или их активированные формы.

Реакционная смесь стадии (а) представляет собой гиперразветвленный полиэфир, содержащий концевые ОН-группы, которые модифицируются на стадии (b) путем взаимодействия, по меньшей мере, одной из концевых ОН-групп с карбоновой кислотой (D). Преимущественно, по меньшей мере, 30% концевых ОН-групп преобразуются в гидрофобно модифицированные группы, более преимущественно, по меньшей мере, 50% и более преимущественно, по меньшей мере, 75 %.

Предпочтительно гидрофобная карбоновая кислота (D) представлена формулой R^h-COON , где R^h представляет собой углеводородный радикал с, по меньшей мере, 6, предпочтительно 8, более предпочтительно, с по меньшей мере, 10 атомами углерода. Более предпочтительно, R^h представляет собой алифатическую, линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную, ароматическую или неароматическую углеводородную группу, имеющую от 8 до 100 атомов углерода, предпочтительно от 10 до 32 атомов углерода, более предпочтительно от 12 до 26, например от 16 до 22 атомов углерода.

Алифатические R^h группы могут быть выбраны из линейных, насыщенных углеводородных R^{ha} групп, R^{hb} групп линейных ненасыщенных углеводородов, разветвленных, групп

R^{hc} насыщенных углеводородов, и групп R^{hd} разветвленных, ненасыщенных углеводородов.

Примеры групп R^{ha} насыщенных линейных алифатических углеводородов включают *n*-октил-, *n*-нонил-, *n*-децил-, *n*-ундецил-, *n*-додецил-, *n*-тридецил-, *n*-тетрадецил-, *n*-пентадецил-, *n*-гексадецил-, *n*-гептадецил-, *n*-октадецил-, *n*-нонадецил-, *n*-эйкозил-, *n*-генэйкозил-, *n*-докозил-, *n*-трикозил-, *n*-тетракозил-, *n*-пентакозил или *n*-гексакозил группы, или их смеси. В преимущественном воплощении R^{ha} представляет собой группу линейных насыщенных алифатических углеводородов, имеющую четное число атомов углерода от 12 до 26 атомов углерода или их смеси.

Группы R^{hb} линейных ненасыщенных алифатических углеводородов могут содержать одну или более этиленненасыщенных групп. Примеры групп ненасыщенных линейных алифатических углеводородов включают в себя в частности группы полученные из природных жирных кислот, таких как пальмитолеиновая кислота, олеиновая кислота, элаидиновая кислота, эруковая кислота, линоленовая кислота, или арахидоновая кислота.

Группы R^{hc} разветвленных алифатических, насыщенных углеводородов предпочтительно являются производными оксо-спиртов или их получают из спиртов Гербе. Примеры включают 2-этилгексил-, 3-пропилгептильные группы, 4-бутилнонильные или C17-алкильные группы со средней степенью разветвления (*iso*-индекс) от 2,0 до 4,0, предпочтительно от 2,8 до 3,7.

Квалифицированный специалист может выбрать подходящие R^h группы. В одном воплощении R^h группы представляют собой R^{ha} группы, имеющие от 8 до 100 атомов углерода, предпочтительно от 10 до 40 атомов углерода, более предпочтительно от 16 до 40, например от 16 до 28 атомов углерода. В преимущественном воплощении, R^{ha} представляет собой *n*-октидецильную группу.

В одном воплощении R^h группы представляют собой R^{hb} группы, имеющие от 8 до 100 атомов углерода, предпочтительно от 10 до 32 атомов углерода, более предпочтительно от 12 до 26, например от 16 до 22 атомов углерода.

В одном воплощении R^h группы представляют собой R^{hc} группы, имеющие от 8 до 100 атомов углерода, предпочтительно от 10 до 32 атомов углерода, более предпочтительно от 12 до 26, например от 16 до 22 атомов углерода.

В одном воплощении настоящего изобретения выбираются, по меньшей мере, две различные R^h группы.

В воплощении R^h группы содержат, по меньшей мере, одну R^{ha} группу и, по меньшей мере, одну R^{hb} группу. Соотношение R^{ha} / R^{hb} групп может быть от 1: 10 до 10: 1, предпочтительно от 1: 2 до 2:1. В другом воплощении R^h группы включают по меньшей мере одну R^{ha} группу и по меньшей мере одну R^{hc} группу. Соотношение R^{ha} / R^{hc} групп может быть от 1: 10 до 10:1, предпочтительно от 1:2 до 2: 1.

Как было объяснено выше, термин "карбоновая кислота (D)" также включает ее активированные формы, такие как эфирные группы карбоновых кислот, хлоридные группы карбоновых кислот, ангидриды карбоновых кислот или изоцианатные группы. Примеры сложных эфиров карбоновых кислот включают в себя моноалкилэфиры с метанолом, этанолом, n-пропанолом, изопропанолом, n-бутанолом, изобутанолом, трет-бутанолом, пентанолом или гексанолом, предпочтительно сложные этиловые эфиры. Примеры ангидридов карбоновых кислот включают ангидриды полиизобутен-янтарной кислоты (PIBSA), например ангидриды полиизобутен-янтарной кислоты, имеющие среднечисленную молекулярную массу (Mn) в диапазоне от 500 до 1500 г/моль.

Соответственно, карбоновая кислота (D) предпочтительно представляет собой карбоновую кислоту формулы $R^h\text{-COOH}$ или ее соль или ее активированную форму, в которой R^h содержит алкиленовую цепь из, по меньшей мере, 10 цепных атомов углерода, более предпочтительно, по меньшей мере, 20 атомов углерода. В случае если R^1 содержит алкиленовую цепь, по меньшей мере, из 10 цепных атомов углерода, предпочтительное число средних молекулярных масс составляет от 300 г/моль до 15000 г/моль, более предпочтительно от 400 г/моль до 10000 г/моль, еще более предпочтительно от 500 г/моль до 5000 г/моль, еще более предпочтительно от 700 г/моль до 2000 г/моль. Более предпочтительно, R^h содержит - $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -повторяющиеся единицы. Более предпочтительно карбоновая кислота (D) образуется в результате реакции производных полиизобутилена(PIB), в частности, полиизобутиленового янтарного ангидрида (PIBSA), например, PIBSA 1000.

Этерификацию на стадии (b) можно проводить при температурах от 100 до 280°C, предпочтительно от 110 до 260°C и более предпочтительно от 120 до 200°C, еще более предпочтительно от 130°C до 170°C. Образовавшуюся воду преимущественно отгоняют дистилляцией. Время реакции обычно составляет от 1 до 16 ч, предпочтительно от 2 до 8 ч. Степень конденсации можно контролировать простым способом через температуру и время реакции. Предпочтительно, чтобы реакция на стадии (b) осуществлялась при пониженном давлении.

Этерификацию предпочтительно проводить в присутствии катализатора этерификации. Подходящие катализаторы для этерификации известны в данной области техники и могут быть выбраны специалистом в данной области. Примеры катализаторов включают кислоты, такие как серная кислота, фосфорная кислота, гипофосфорная кислота, гидрат сульфата алюминия, кислотный силикагель и кислотная окись алюминия. Кроме того, можно использовать алюминиевые соединения из общей формулы $\text{Al}(\text{OR})_3$ и соединения титана общей формулы $\text{Ti}(\text{OR})_4$, например, $\text{Ti}(\text{OBut})_4$. Более подробно полезный катализатор на стадии (b) описываются для стадии (a). Также в способе настоящего изобретения предпочтительно использование метансульфоновой кислоты.

Средняя молярная масса, Mw, полученной смеси гиперразветвленных полиэфиров составляет от 500 до 200 000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 100 000 г/моль и наибо -

лее предпочтительно от 2000 до 80 000 г / моль. Полиэфиры настоящего изобретения имеют молекулярную массу M_n от 300 г/моль до 50 000 г/моль, предпочтительно от 500 г/моль до 20 000 г/моль, более предпочтительно от 1000 г/моль до 10000 г/моль и особенно предпочтительно от 1000 г/моль до 8000 г / моль.

Соотношение масс M_w/M_n обычно составляет от 1 до 40, предпочтительно от 1 до 20, более предпочтительно от 1,6 до 10. Молекулярная масса определяется способ гелепроникающей хроматографии в тетрагидрофуране (THF).

Таким образом, они обычно легкорастворимые; то есть прозрачные растворы могут быть получены с содержанием до 50 вес.%, а в некоторых случаях даже до 80 вес.% полиэфира данного изобретения в тетрагидрофуране, *n*-бутилацетате, этаноле и многих других растворителях, причем частицы геля не обнаруживаются невооруженным глазом.

Количество групп ОН (в соответствии с частью 2 стандарта DIN 53240) обычно составляет от 0 до 1000 мг КОН/г, предпочтительно от 0 до 200 мг КОН/г, наиболее предпочтительно от 0 до 100 мг КОН/г. Предпочтительно, смесь гиперразветвленных полиэфира имеет кислотное число ниже 200 мг КОН/г, предпочтительно в диапазоне от 100 до 0 мг КОН/г.

Настоящее изобретение дополнительно позволяет получить смесь гиперразветвленных полиэфира, получаемую способом данного изобретения. Определение гиперразветвленных полимеров см. также в работах: P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 and A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 1, 1-8. (П.Дж. Флори, Журнал Американского химического общества 1952 г., 74, 2718 и Э. Сандер и др. Химия - Европейский журнал, 2000 г., 6, № 1, 1-8).

Гиперразветвленные полиэфиры для целей настоящего изобретения представляют собой несшитые макромолекулы, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы, обладающие как структурной, так и молекулярной неоднородностью. С одной стороны, они могут быть построены, начиная с центральной молекулы, таким же образом, как и дендримеры, но с неравномерной длиной ветвящейся цепи. С другой стороны, они также могут иметь линейную конструкцию с функциональными, разветвленными боковыми группами, или же могут иметь как линейные, так и разветвленные фрагменты в качестве комбинации двух крайностей. Определение дендримерных и гиперразветвленных полимеров см. также в работе P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718 and H. Frey et al., Chem. Eur. J., 2000, 6 (14), 2499 (П.Дж. Флори, Журнал Американского химического общества), 1952 г., 74, 2718 и Х. Фрей и др. Химия - Европейский журнал, 2000 г., 6 (14), 2499.

Под "сильно разветвленными" и "гиперразветвленными" в контексте настоящего изобретения подразумевается, что степень разветвления (DB), другими словами среднее число дендритных связей плюс среднее число концевых групп из расчета на молекулу деленное на сумму среднего числа дендритных связей, среднего числа линейных связей и среднего числа концевых групп, умноженное на 100, предпочтительно составляет от 10% до 99,9%,

более предпочтительно от 20% до 99%, еще более предпочтительно от 20% до 95%.

Под "дендримерным" в контексте настоящего изобретения подразумевается, что степень ветвления составляет 99,9% -100%. Определение "степени ветвления" см. в работе Н. Frey et al., Acta Polym. 1997, (48), 30 (Х. Фрей и др., Журнал "Acta Polymerica", 1997 г., (48), 30).

Еще одной особенностью полиэфиров является то, что они могут быть несшитыми. "Несшитый" для целей настоящей спецификации означает, что степень сшивания составляет менее 15% по весу, предпочтительно менее 10% по весу, определяемая через нерастворимую фракцию полимера.

Нерастворимая фракция полимера может быть определена экстракцией в течение четырех часов тем же растворителем, что и для гель-проникающей хроматографии, то есть растворителем, выбранным из группы, состоящей из тетрагидрофурана, диметилацетамида и гексафторизопропанола, в зависимости от растворителя, в котором полимер имеет лучшую растворимость, в аппарате Сокслета и, после высушивания остатка до постоянного веса, взвешиванием оставшегося остатка.

Реакция синтеза этого вида полиэфира осуществляется реакцией карбоксильной группы олигогидроксикарбоновой кислоты (В) с одной из гидроксильных групп. В идеальной реакции синтеза путем этерификации n молекул олигогидроксикарбоновой кислоты (В), бифункциональной в отношении гидроксильных групп, это привело бы к образованию гиперразветвленного полиэфира, имеющего гидроксильные группы в количестве $(n+1)$ и точно одну карбоксильную группу. В действительности эта идеальная конструкция, однако, нарушается реакциями этерификации гидроксильных групп, которые предназначены для способа настоящего изобретения, и внутримолекулярной этерификацией (образованием лактона).

Образование лактона происходит в результате внутримолекулярной реакции карбоксильной группы с гидроксильной группой, а также неправильной формы конструкция приводит к уменьшению количества свободных карбоксильных групп в данном продукте. Эта реакция понижает среднюю реакционную способность карбоксильных групп данного продукта.

Смеси гиперразветвленных полиэфиров данного изобретения являются жидкими или твердыми при комнатной температуре (23° С) и, как правило, имеют температуры стеклования -50 до 120 °С, предпочтительно от -40 до 100 °С и более предпочтительно от -30 до 80 °С. Смеси гиперразветвленных полиэфиров такого рода, построенные из ароматических олигогидроксикарбоновых кислот, может иметь температуру стеклования до 180 °С.

Температура стеклования, T_g , определяется методом дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии со стандартом ASTM 3418/82, при скорости нагрева предпочтительно 10 °С/мин.

Простоэфирную группу, особенно $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ содержание продукта можно определить с помощью ^{13}C -ЯМР спектроскопии на частоте 100 МГц в d_6 -диметилсульфоксида. Таким образом, CH_2 -группы эфирных групп смещены вниз по полю в ^{13}C -ЯМР по сравнению с CH_2 -группами сложноэфирных групп. Например, CH_2 -группы простоэфирных групп в гиперразветвленном полиэфире диметилмасляной кислоты появляются примерно на 2-10 м.д. дальше вниз по полю, чем CH_2 -группы сложноэфирных групп, которые появляются примерно на 58-63 м.д.

Циклические фрагменты гиперразветвленного полимера также могут быть обнаружены особенно эффективным способом с помощью масс-спектрометрических методов, таких как, например, MALDI-TOF анализ. Например, гиперразветвленные полимеры, содержащие по одному кольцу на молекулу, то есть внутримолекулярную простоэфирную связь или внутримолекулярную сложноэфирную связь (лактон), имеют сигнал, смещенный на 18 единиц массы в сторону более низких значений массы по сравнению с основным сигналом, поскольку по сравнению с основным сигналом без колец они образуются в результате отщепления дополнительной молекулы воды на макромолекулу. Макромолекулы с n кольцами на молекулу, последовательно, дают сигнал, который смещен на $n * 18$ единиц массы в сторону более низких значений массы по сравнению с основным сигналом.

Использование смеси гиперразветвленных полиэфиров

Использование в качестве ингибитора парафиноотложения

В одном воплощении данного изобретения описанные выше гиперразветвленные полиэфиры используются для предотвращения отложений парафина на поверхностях, контактирующих, например, с сырой нефтью, минеральным маслом и / или минеральными нефтепродуктами, преимущественно для поверхностей, контактирующих с сырой нефтью. Использование заключается в добавлении, по меньшей мере, одной из вышеприведенных смесей гиперразветвленных полиэфиров к сырой нефти, минеральному топливу и/или минеральным нефтепродуктам.

Соответственно, одним из аспектов настоящего изобретения является использование смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения в качестве ингибитора парафиноотложения.

Таким образом, еще одним аспектом изобретения является способ предотвращения парафиновых отложений на поверхностях, включающий стадию добавления смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения к сырой нефти, минеральному топливу и/или минеральным нефтепродуктам.

Для использования в качестве присадки для предотвращения парафиноотложения на поверхностях обычно следует использовать смеси гиперразветвленных полиэфиров ,

содержащие группы R^{ha} . Примеры и предпочтительные группы R^{ha} были упомянуты выше. В целом, по меньшей мере 30 % 25 групп R^h присутствует в смеси гиперразветвленных полиэфиров должно быть группами R^{ha} , предпочтительно не менее 50 %, более предпочтительно не менее 75 %. В одном воплощении используются смеси гиперразветвленных полиэфиров, содержащие только группы R^{ha} .

Преимущественными группами, кроме групп R^{ha} являются группы R^{hb} и/или R^{hc} . Предпочтительно, чтобы данные группы, более предпочтительно группы R^{ha} , имели от 16 до 40 атомов углерода, более предпочтительно от 16 до 28 атомов углерода.

Для использования в данном изобретении смесь гиперразветвленных полиэфиров может применяться в чистом виде. Однако предпочтение отдается использованию составов смеси гиперразветвленных полиэфиров в подходящих растворителях, которые могут содержать наряду с данными растворителями также и дополнительные компоненты. Примеры подходящих растворителей включают углеводороды, в частности углеводороды, имеющие температуру кипения более 110°C. Примеры таких растворителей включают толуол, ксилолы или технические смеси высококипящих ароматических растворителей.

Концентрация соответствующего состава может, например, быть от 1 до 50 вес.%, предпочтительно от 10 до 40 вес.% смеси гиперразветвленных полиэфиров, приготовленной в соответствии с данным изобретением, и необязательно дополнительных компонентов, за исключением растворителей, причем эта цифра основана на общем количестве всех компонентов, включая растворители. В то время как данные составы естественным образом производятся на химическом заводе, готовый к применению состав может быть преимущественно произведен на месте, то есть, например, непосредственно на объекте добычи нефти.

Таким образом, другим аспектом настоящего изобретения является состав, содержащий смесь гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения и растворитель.

Смесь гиперразветвленных полиэфиров или ее составы обычно используются в таком количестве, что количество добавляемой смеси гиперразветвленных полиэфиров составляет от 50 до 3000 м.д. из расчета по нефти. Это количество предпочтительно составляет от 100 до 1500 м.д., более предпочтительно от 250 до 600 м.д. и, например, от 300 до 1000 м.д. Эти количества основаны на смеси гиперразветвленных полиэфиров в чистом виде, не включая каких-либо присутствующих растворителей и возможных дополнительных компонентов состава. Состав смеси гиперразветвленных полиэфиров в подходящих растворителях может содержать дополнительные компоненты.

В преимущественном воплощении настоящего изобретения нефть является сырой нефтью, и состав закачивается в трубопровод сырой нефти. Закачка предпочтительно может быть осуществлена на месторождении, то есть в начале нефтепровода сырой нефти, но, конечно, данная закачка может быть осуществлена и на другом участке. В частности, трубопровод может быть одним из ведущих на сушу с морской платформы,

особенно когда трубопроводы находятся в холодной воде, например с температурой воды менее 10°C, то есть трубопроводы имеют холодные поверхности.

В дополнительном воплощении данного изобретения нефть представляет собой сырую нефть, и состав закачивают в добывающую скважину. В данном контексте также добывающая скважина может быть в первую очередь добывающей скважиной, ведущей к морской платформе. Закачку предпочтительно осуществлять в том месте, где нефть из пласта поступает в добывающую скважину. Таким образом, можно предотвратить отложение парафинов на поверхности.

Использование в качестве присадок, снижающих температуру потери текучести (депрессорных присадок).

В качестве присадок, снижающих температуру потери текучести для сырой нефти, минерального топлива и/или минеральных нефтепродуктов может быть использована смесь гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения, предпочтительно в качестве депрессорных присадок для сырой нефти путем добавления, по меньшей мере, одной из смесей гиперразветвленных полиэфиров, описанных выше, к сырой нефти, минеральному топливу и / или минеральным нефтепродуктам.

Таким образом, еще одним аспектом настоящего изобретения является использование смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения в качестве присадок, снижающих температуру потери текучести.

Таким образом, другим аспектом настоящего изобретения является способ снижения температуры застывания, включающий стадию добавления смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения к сырой нефти, минеральному топливу и/или минеральным нефтепродуктам.

Присадки, снижающие температуру потери текучести сырой нефти, минерального топлива и / или нефтепродуктов. Температура застывания ("температура потери текучести") относится к самой низкой температуре, при которой образец нефти в процессе охлаждения все еще просто течет. Для измерения температуры застывания используются стандартизированные методы испытаний. Предпочтительные составы уже упоминались, и способ их применения также аналогичен применению в качестве ингибитора парафиноотложения.

Для использования в качестве присадки, снижающей температуру потери текучести состав сырой нефти, минерального топлива и / или нефтепродуктов в подходящих растворителях может содержать дополнительные компоненты. Например, в данный состав могут быть добавлены дополнительные диспергаторы парафинов. Диспергаторы парафинов стабилизируют образовавшиеся кристаллы парафина и препятствуют их осаждению. В качестве диспергаторов парафинов могут использоваться, например, алкилфенолы, алкилфенолформальдегидные смолы или додецилбензолсульфоновая кислота.

Использование в смазочных маслах

Настоящее изобретение также направлено на использование смеси гиперразветвленных полиэфиров в смазочных маслах путем смешивания (а) по меньшей мере, одного компонента базового масла (нефтяной основы), (b) смеси гиперразветвленных полиэфиров, как определено в настоящем изобретении, и (с) возможно других присадок.

Таким образом, еще одним аспектом настоящего изобретения является использование смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения в смазочных маслах.

Таким образом, другим аспектом настоящего изобретения является способ получения смазочного масла, включающий стадию смешивания (а) по меньшей мере, одного компонента базового масла, (b) смеси гиперразветвленных полиэфиров, как определено в настоящем изобретении, и (с) возможно (необязательно) других присадок.

Кроме того, он относится к композициям смазочных масел, включающим сырую нефть, минеральное топливо и/или минеральные нефтепродукты в соответствии с настоящим изобретением.

Композиции смазочного масла могут содержать следующие компоненты:

- а) по меньшей мере, один компонент базового масла,
- (b) смесь гиперразветвленных полиэфиров, как определено в настоящем изобретении, и
- с) возможно (необязательно) другие присадки.

Для получения композиций смазочных масел может быть использована смесь гиперразветвленных полиэфиров в чистом виде. В альтернативном варианте воплощения может использоваться концентрированная композиция для применения в смазочных маслах, содержащая

- (i) разбавитель и
- (ii), от 30 до 70 вес. % смеси гиперразветвленных полиэфиров.

Количества смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения, компонента базового масла и необязательной присадки в композициях смазочных масел обычно следующие:

В наиболее общем варианте воплощения эти количества составляют от 0,1 до 30 весовых процентов от смеси гиперразветвленных полиэфиров, от 70 до 99,9 вес. % базового масла и от 0,05 до 10 вес. % присадок.

Предпочтительно эти количества составляют от 0,5 до 25,0 вес. % смеси гиперразветвленных полиэфиров, от 75 до 99,0 вес. % базового масла и от 0,1 до 20 вес. % присадок.

Более предпочтительно, чтобы эти количества составляли от 1,0 до 20,0 вес. % смеси гиперразветвленных полиэфиров, от 80,0 до 95,0 вес. % базового масла и от 0,5 до 15,0 вес. % присадок.

Наиболее предпочтительно эти количества составляют от 1,5 до 15,0 вес. % смеси гиперразветвленных базового масла и от 0,8 до 15,0 вес. % присадок.

Весовое отношение компонента базового масла к смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения в композициях смазочных масел согласно настоящему изобретению обычно находится в диапазоне от 4 до 1000, более предпочтительно от 5 до 500, еще более предпочтительно от 8 до 200 и наиболее предпочтительно от 10 до 150.

В другом преимущественном воплощении настоящего изобретения композиция смазочного масла содержит примерно от 0,1 до 20,0 весовых частей, предпочтительно от 0,2 до примерно 15,0 весовых частей и более предпочтительно от 0,5 до примерно 10,0 весовых частей чистой смеси гиперразветвленных полиэфиров (т. е. исключая базовое масло разбавителя) на 100 весовых частей базового раствора. Предпочтительная дозировка, конечно, будет зависеть от базового масла.

Композиции смазочного масла согласно настоящему изобретению включают, по меньшей мере, одну присадку, которая предпочтительно выбирается из группы, состоящей из антиоксидантов, ингибиторов окисления, ингибиторов коррозии, модификаторов трения, пассиваторов металла, ингибиторов образования ржавчины, антипенные присадки, усилители показателя вязкости, дополнительные присадки, снижающих температуру потери текучести, диспергаторов, моющие присадки (ПАВ), дополнительных противозадирных присадок (для высокого давления) и / или противоизносных присадок.

Более предпочтительные присадки описаны более подробно ниже.

Композиции смазочных масел в соответствии с настоящим изобретением характеризуются устойчивостью к сдвигу KRL измеряемом индексом устойчивости к сдвигу на основе DIN 51350-6, SEC L-45-99 мод. (20h). Настоящее изобретение имеет потери при сдвиге менее 5%, предпочтительно менее 3% и более предпочтительно менее 1% после 20 часов.

Кроме того или альтернативно, композиции смазочных масел в соответствии с настоящим изобретением дополнительно демонстрируют высокий показатель вязкости (VI), измеренный по ASTM D2270.

Предпочтительные значения показателя вязкости композиций смазочных масел согласно настоящему изобретению составляют, по меньшей мере, 180, предпочтительно, по меньшей мере, 190, более предпочтительно, по меньшей мере, 200, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 205 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 210.

Дополнительно или альтернативно, скорости обработки композиций смазочных масел согласно настоящему изобретению предпочтительно могут быть в некоторых выбранных

воплощениях в диапазоне от 1,0-30,0, предпочтительно от 2,0 до 25,0, более предпочтительно от 2,5 до 15,0 и наиболее предпочтительно от 3,0 до 10,0 весовых процентов.

Таким образом, композиции смазочных масел обеспечивают отличные вязкостные характеристики при низких и высоких температурах, а также при воздействии высоких сдвиговых напряжений.

Базовые масла

Предпочтительные базовые масла, предназначенные для использования в композициях смазочных масел в соответствии с настоящим изобретением относятся минеральные масла, поли-альфа-олефиновые синтетические масла и их смеси. Подходящие базовые масла также включают базовые компоненты, полученные изомеризацией синтетического воска и парафинового гача, а также базовых компонентов, полученных методом гидрокрекинга (вместо экстракции растворителем) ароматических и полярных компонентов сырой нефти.

Как правило, как минеральные, так и синтетические базовые масла будут иметь кинематическую вязкость в диапазоне от 1 до 40 мм²/с при 100 °С, хотя для типичного применения требуется, чтобы каждая нефтяная основа имела вязкость в диапазоне от 1 до 10 мм²/с при 100 °С.

Минеральные масла, полезные в этом изобретении, включают все базовые компоненты минерального масла.

Это будет включать нефтяные основы, которые являются нафтеновыми, парафиновыми или ароматическими по химической структуре.

Нафтеновые масла состоят из метиленовых групп, расположенных в кольцевом образовании с парафиновыми боковыми цепями прикрепленным к кольцам. Температура потери текучести обычно ниже, чем температура потери текучести для парафиновых масел. Парафиновые масла состоят из насыщенных, неразветвленных или разветвленных углеводородов. Повышение температуры потери текучести масел неразветвленными парафинами с высокой молекулярной массой также часто снимается депарафинизацией (обеспарафинирование). Ароматические масла представляют собой углеводороды с замкнутыми углеродными кольцами полуненасыщенного характера и могут обладать присоединенными боковыми цепями. Такое масло разрушается с большей легкостью, чем парафиновые и нафталиновые масла, что ведет к образованию корродирующих побочных продуктов.

В действительности базовый компонент обычно содержит химическую композицию, которая содержит некоторую пропорцию всех трех компонентов (парафиновый, нафтеновый и ароматический). Обсуждение типов базовых компонентов см. в Schilling, Scientific Publications, 1968, section 2.2 thru 2.5 (Моторные масла и смазка двигателей А. Шиллинга, научные публикации, 1968 г., разделы 2.2-2.5).

Смесь гиперразветвленных полиэфиров может быть использована в парафиновых, нафтеновых и ароматических маслах. Так, например, полиметакрилатный сополимер можно использовать в базовых маслах групп с I по V. Эти группы специалистам в данной облас-

ти техники известны. Кроме того, смесь гиперразветвленных полиэфиров можно использовать в маслах типа "газа в жидкость"

Масла, изготовленные по технологии "газ в жидкость" (GTL) хорошо известны в данной области техники. Газообразные источники включают широкое разнообразие материалов, таких как природный газ, метан, C1-C3 алканы, газы из захоронения отходов и т.п. Такие газы можно превращать в жидкие углеводородные продукты, приемлемые для применения в качестве смазочных базовых масел, получаемых по технологии "газ в жидкость", такому как способ, описанный в US № 6497812, раскрытие информации о котором включено в настоящий документ путем ссылки.

Базовые масла, полученные из газообразного источника, в дальнейшем называемые "базовыми маслами, получаемыми по технологии "газ в жидкость", как правило обладают показателем вязкости больше 130, содержанием серы меньше 0,3 вес.%, включают больше примерно 90 вес.% насыщенных углеводородов (изопарафинов), как правило от 95,0 до 100,0 вес.% разветвленных алифатических углеводородов, обладают температурой потери текучести ниже чем диапазон от -15 до 20°C.

Базовые масла, получаемые по технологии "газ в жидкость" могут быть смешаны с более традиционными базовыми маслами, такими как определяемые Американским нефтяным институтом (API) группы с I по V. Так, например, компонент базового масла смазочных композиций может включать от 1 до 100вес.% базового масла, получаемого по технологии "газ в жидкость".

Таким образом, композиция смазочного масла, по меньшей мере, частично может быть приготовлена из газообразного источника и в качестве депрессантной присадки содержать быстрого приготовления смесь гиперразветвленных полиэфиров.

Масла могут быть очищены по обычной методологии с использованием кислоты, щелочи и глины или других агентов, таких как алюмохлорид, или они могут представлять собой экстрагированные масла, полученные, например, экстракцией растворителем с использованием таких растворителей, как фенол, диоксид серы, фурфураль, дихлордиэтиловый эфир и т.д. Они могут быть гидроочищены, депарафинированы по методам резкого охлаждения или каталитической депарафинизации или подвергнуты гидрокрекингу. Минеральное масло может быть получено из природных сырых источников или быть приготовлено из изомеризованных восковых материалов или остатков других процессов очистки. Предпочтительные синтетические масла представляют собой олигомеры α -олефинов, преимущественно олигомеры 1-децена, также известные как поли-альфа-олефины (П-а-О, PAO).

Базовые масла могут быть получены из очищенных, повторно очищенных масел или их смесей.

Неочищенные масла получают непосредственно из природного источника или синтетического источника (например, из угля, сланца или битуминозных песчаников) без дальнейшей очистки или обработки. Примеры неочищенных масел включают сланцевое масло, полученное непосредственно из процесса перегонки в реторте, нефтяное масло, полу-

ченное непосредственно из процесса дистилляции, или синтетическое сложноэфирное масло, полученное непосредственно из процесса эстерификации, каждое из которых затем используют без дополнительной обработки. Очищенные масла аналогичны неочищенным маслам, за исключением того, что очищенные масла предварительно обрабатывают на одной или нескольких стадиях очистки для улучшения одного или нескольких свойств. Приемлемые способы очистки включают дистилляцию, гидроочистку, депарафинизацию, экстракцию растворителем, экстракцию кислотами или основаниями, фильтрование и процеживание (перколяция), которые все специалистам в данной области техники известны

Повторно очищенные масла получают обработкой отработавших масел в процессах, аналогичных тем, которые проводят для получения очищенных масел. Эти повторно очищенные масла также известны как регенерированные или повторно обработанные масла, а часто дополнительно обработанные по методам удаления отработавших присадок и продуктов деструкции масел.

Дополнительные обычные присадки к маслам

Добавление, по меньшей мере, одной дополнительной обычной присадки к маслам к композициям смазочных масел настоящего изобретения возможно, но не обязательно в каждом случае. Упомянутые смазочные композиции, например консистентные смазки, смазки для зубчатых передач, эмульсии для металлообработки и рабочие жидкости, могут дополнительно включать другие присадки, которые добавляют с целью еще больше улучшить их основные свойства.

Такие присадки включают дополнительные антиоксиданты или антиокислительные присадки, ингибиторы коррозии, модификаторы трения, пассиваторы металлов, ингибиторы образования ржавчины, антипенные присадки, усилители показателя вязкости ("индексные" присадки), дополнительные депрессантные присадки, диспергаторы, моющие присадки (ПАВ), дополнительные противозадирные присадки (для высоких давлений) и противоизносные присадки.

Такие присадки могут присутствовать в количествах, обычных для каждой из них, которые в каждом случае находятся в интервале от 0,01 до 10,0%, предпочтительно от 0,1 до 1,0% по весу, и более предпочтительно от 0,1 до 1,0 процента по весу в зависимости от общего веса композиции смазочного масла. Примеры дополнительных присадок приведены ниже:

1. Примеры фенольных антиоксидантов:

1.1. Алкилированные монофенолы: 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, 2-бутил-4,6-диметилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-этилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-н-бутилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-изобутилфенол, 2,6-дициклопентил-4-метилфенол, 2-(альфа-метилциклогексил)-4,6-диметилфенол, 2,6-диоктадецил-4-метилфенол, 2,4,6-трициклогексилфенол, 2,6-дитрет-бутил-4-метоксиметилфенол, линейные нонилфенолы или нонилфенолы, разветвленные в боковой цепи, такие как 2,6-динонил-4-метилфенол, 2,4-диметил-6-(1'-метил-ундец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метил-гептадец-1'-ил)фенол, 2,4-диметил-6-(1'-метилтридец-1'-ил)фенол и их смеси.

1.2. Алкилтиометилфенолы: 2,4-диоктилтиометил-6-трет-бутилфенол, 2,4-диоктилтиометил-6-метилфенол, 2,4-диоктилтиометил-6-этилфенол, 2,6-дидодецилтиометил-4-нонилфенол.

1.3. Гидрохиноны и алкилированные гидрохиноны: 2,6-ди-трет-бутил-4-метоксифенол, 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон, 2,5-ди-трет-амилгидрохинон, 2,6-дифенил-4-октадецилоксифенол, 2,6-дитрет-бутилгидрохинон, 2,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианизол, 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианизол, 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилстеарат, бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)адипат.

1.4. Токоферолы: альфа-, бета-, гамма- или дельта-токоферол и их смеси (витамин E).

1.5. Гидроксированные тиодифениловые простые эфиры: 2,2'-тио-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол), 2,2'-тио-бис-(4-октилфенол), 4,4'-тио-бис-(6-трет-бутил-3-метилфенол), 4,4'-тио-бис-(6-трет-бутил-2-метилфенол), 4,4'-тио-бис-(3,6-ди-втор-амилфенол), 4,4'-бис-(2,6-диметил-4-гидрокси-фенил)дисульфид.

1.6. Алкилиденбисфенолы: 2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенол), 2,2'-метилен-бис-(6-трет-бутил-4-этилфенол), 2,2'-метилен-бис-[4-метил-6-(альфа-метилциклогексил)фенол], 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-циклогексилфенол), 2,2'-метилен-бис-(6-нонил-4-метилфенол), 2,2'-метилен-бис-(4,6-дитрет-бутилфенол), 2,2'-этилиден-бис-(4,6-дитрет-бутилфенол), 2,2'-этилиден-бис-(6-трет-бутил-4-изобутилфенол), 2,2'-метилен-бис-[6-(альфа-метилбензил)-4-нонилфенол], 2,2'-метилен-бис-[6-(альфа,альфа-диметил-бензил)-4-нонилфенол], 4,4'-метиленбис-(2,6-дитрет-бутилфенол), 4,4'-метилен-бис-(6-трет-бутил-2-метилфенол), 1,1-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан, 2,6-бис-(3-трет-бутил-5-метил-2-гидроксибензил)-4-метилфенол, 1,1,3-трис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)бутан, 1,1-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-3-п-додецилмеркаптобутан, этиленгликоль-бис-[3,3-бис-(3'-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-бутират], бис-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилфенил)дициклопентадиен, бис-[2-(3'-третбутил-2'-гидрокси-5'-метилбензил)-6-трет-бутил-4-метилфенил]терефталат, 1,1-бис-(3,5-диметил-2-гидроксифенил)бутан, 2,2-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропан, 2,2-бис-(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)-4-п-додецилмеркаптобутан, 1,1,5,5-тетра(5-трет-бутил-4-гидрокси-2-метилфенил)пентан.

1.7. O-, N- и S-бензиловые соединения: 3,5,3',5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксидибензиловый простой эфир, октадецил-4-гидрокси-3,5-диметилбензилмеркаптоацетат, тридецил-4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилмеркаптоацетат, трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)амин, бис-(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)дитиотерефталат, бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксибензил)сульфид, изооктил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил-меркаптоацетат.

1.8. Гидроксibenзилированные малонаты: диоктадецил-2,2-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат, диоктадецил-2-(3-трет-бутил-4-гидрокси-5-метилбензил)малонат, дидодецил-меркаптоэтил-2,2-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат, ди[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил]-2,2-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)малонат.

1.9. Ароматические гидроксibenзиловые соединения: 1,3,5-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,4,6-триметилбензол, 1,4-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-2,3,5,6-тетраметилбензол, 2,4,6-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)фенол.

1.10. Триазиновые соединения: 2,4-бисоктилмеркапто-6-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин, 2-октилмеркапто-4,6-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксианилино)-1,3,5-триазин, 2-октилмеркапто-4,6-бис-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенокси)-1,3,5-триазин, 2,4,6-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенокси)-1,2,3-триазин, 1,3,5-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)изоцианурат, 1,3,5-трис-(4-трет-бутил-3-гидрокси-2,6-диметилбензил)изоцианурат, 2,4,6-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилэтил)-1,3,5-триазин, 1,3,5-трис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексагидро-1,3,5-триазин, 1,3,5-трис-(3,5-дициклогексил-4-гидроксibenзил)изоцианурат.

1.11. Ациламинофенолы: аниlid 4-гидроксилауриновой кислоты, аниlid 4-гидроксистеариновой кислоты, октиловый эфир N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)карбаминовой кислоты.

1.12. Сложные эфиры бета-(5-трет-бутил-4-гидрокси-3-метилфенил)пропионовой кислоты и многоатомных спиртов, например 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодиетиленигликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис-(гидроксиэтил)изоцианурата, диамида N,N'-бис-(гидроксиэтил)щавелевой кислоты, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.13. Сложные эфиры бета-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, гамма-(3,5-дициклогексил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты, 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилуксусной кислоты и одно- и многоатомных спиртов, например метанола, этанола, n-октанола, изооктанола, октадеканола, 1,6-гександиола, 1,9-нонандиола, этиленгликоля, 1,2-пропандиола, неопентилгликоля, тиодиетиленигликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, пентаэритрита, трис-(гидроксиэтил)изоцианурата, диамида N,N'-бис-гидроксиэтилщавелевой кислоты, 3-тиаундеканола, 3-тиапентадеканола, триметилгександиола, триметилпропана, 4-гидроксиметил-1-фосфа-2,6,7-триоксабицикло[2.2.2]октана.

1.14. Амиды бета-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты: N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гексаметилендиамин, N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)триметилендиамин, N,N'-бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионил)гидразин.

1.15. Аскорбиновая кислота (витамин С);

1.16. Аминовые антиоксиданты: N,N'-диизопропил-р-фенилендиамин, N,N'-дивтор-бутил-р-фенилендиамин, N,N'-бис-(1,4-диметилпентил)-р-фенилендиамин, N,N'-бис-(1-этил-3-метилпентил)-р-фенилендиамин, N,N'-бис-(1-метилгептил)-р-фенилендиамин, N,N'-дициклогексил-р-фенилендиамин, N,N'-дифенил-р-фенилендиамин, N,N'-ди(нафт-2-ил)-р-фенилендиамин, N-изопропил-N-фенил-р-фенилендиамин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-р-фенилендиамин, N-(1-метилгептил)-N'-фенил-р-фенилендиамин, N-циклогексил-N'-фенил-р-фенилендиамин, 4-(р-толуолсульфонамидо)дифениламин, N,N'-диметил-N,N'-ди-втор-бутил-р-фенилендиамин, дифениламин, N-аллилдифениламин, 4-изопропоксидифениламин, 4-п-бутиламинофенол, 4-бутириламинофенол, 4-нонаноиламинофенол, 4-додеканоиламинофенол, 4-октадеканоиламинофенол, ди(4-метоксифенил)амин, 2,6-ди-трет-бутил-4-диметиламинометилфенол, 2,4'-диаминодифенилметан, 4,4'-диаминодифенилметан, N,N,N',N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметан, 1,2-ди-[(2-метилфенил)амино]этан, 1,2-ди(фениламино)пропан, (о-толил)бигуанид, ди[4-(1',3'-диметилбутил)фенил]амин, трет-октилированный N-фенил-1-нафтиламин, смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октил-дифениламинов, смесь моно- и диалкилированных нонилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных додецилдифениламинов, смесь моно- и диалкилированных изопропил/изогексилдифениламинов, смеси моно- и диалкилированных трет-бутилдифениламинов, 2,3-дигидро-3,3-диметил-4Н-1,4-бензотиазин, фенотиазин, смесь моно- и диалкилированных трет-бутил/трет-октил-фенотиазинов, смеси моно- и диалкилированных трет-октилфенотиазинов, N-аллилфенотиазин, N,N,N',N'-тетрафенил-1,4-диаминобут-2-ен, N,N-бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)гексаметилендиамин, бис-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацанат, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-он, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ол.

2. Примеры других антиоксидантов: алифатические или ароматические фосфиты, сложные эфиры тиодипропионовой кислоты или тиодиуксусной кислоты или соли дитиокарбаминовой кислоты, 2,2,12,12-тетраметил-5,9-дигидрокси-3,7,11-третиа амидекан и 2,2,15,15-тетраметил-3,12-дигидрокси-3,7,10,14-тетратиагексадекан.

3. Примеры дезактиваторов металлов, в частности меди:

3.1. Бензотриазолы и их производные: 2-меркаптобензотриазол, 2,5-димеркаптобензотриазол, 4- и 5-алкилбензотриазолы (например, толутриазол) и их производные, 4,5,6,7-тетрагидробензотриазол, 5,5'-метилен-бис-бензотриазол; основания

Манниха бензотриазола или толутриазола, такие как 1-[ди(2-этилгексил)аминометил]толутриазол и 1-[ди(2-этилгексил)аминометил]бензотриазол; алкоксиалкилбензотриазолы, такие как 1-(нонилоксиметил)бензотриазол, 1-(1-бутоксиэтил)бензотриазол и 1-(1-циклогексилоксибутил)-толутриазол.

3.2. 1,2,4-триазолы и их производные: 3-алкил (и -арил)-1,2,4-триазолы, основания Манниха 1,2,4-триазолов, такие как 1-[ди(2-этилгексил)аминометил]-1,2,4-триазол; алкоксиалкил-1,2,4-триазолы, такие как 1-(1-бутоксиэтил)-1,2,4-триазол; ацилированные 3-амино-1,2,4-триазолы.

3.3. Производные имидазола: 4,4'-метилен-бис-(2-ундецил-5-метил)имидазол и бис[(N-метил)имидазол-2-ил]карбинол-октиловый эфир.

3.4. Серосодержащие гетероциклические соединения: 2-меркаптобензотиазол, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол, 2,5-димеркаптобензотиадиазол и их производные; 3,5-бис[ди(2-этилгексил)аминометил]-1,3,4-тиадиазолин-2-он.

3.5. Аминовые соединения: салицилиден-пропилендиамин, салициламиногуанидин и их соли.

4. Примеры ингибиторы образования ржавчины:

4.1. Органические кислоты, их эфиры, соли металлов, аммонийные соли и ангидриды: алкил- и алкенилянтарные кислоты и их неполные сложные эфиры со спиртами, диолами или гидроксикарбоновые кислоты, неполные амиды алкил- и алкенилянтарных кислот, 4-нонилфеноксиуксусная кислота, алкокси- и алкоксиэтоксикарбоновые кислоты, такие как додецилоксиуксусная кислота, додецилокси(этокси)уксусная кислота и их аминовые соли, и, кроме того, N-олеилсаркозин, сорбитанмоноолеат, нафтенат свинца, ангидриды алкенилянтарной кислоты, например ангидрид додеценилянтарной кислоты, 2-(2-карбоксиэтил)-1-додецил-3-метилглицерин и их соли, в частности натриевые соли и триэтаноламиновые соли.

4.2. Азотсодержащие соединения:

4.2.1. Третичные алифатические и циклоалифатические амины и аминовые соли органических и неорганических кислот, например маслорастворимые алкиламмонийкарбоксилаты, и 1-[N,N-бис-(2-гидроксиэтил)амино]-3-(4-нонилфенокси)пропан-2-ол.

4.2.2. Гетероциклические соединения: замещенные имидазолины и оксазолины, в частности 2-гептадеценил-1-(2-гидроксиэтил)имидазолин.

4.2.3. Серосодержащие соединения: динонилнафталинсульфонаты бария, нефтяные сульфонаты кальция, алкилтиозамещенные алифатические карбоновые кислоты, сложные эфиры алифатических 2-сульфокарбоновых кислот и их соли.

5. Примеры дополнительных усилителей показателя вязкости: полиакрилаты, полиметакрилаты, азотсодержащие полиметилметакрилаты, винилпирролидон/метакрилатные сополимеры, поливинилпирролидионы, полибутены, полиизобутилены, олефиновые сополимеры, такие как этилен-пропиленовые сополимеры, стирол-изопреновые сополимеры, гидратированные стирол-изопреновые сополимеры, стирол-акрилатные сополимеры и простые полиэфиры. Известны и могут быть, в дополнение к продуктам по настоящему изобретению, необязательно использованы мультифункциональные модификаторы вязкости, которые также обладают диспергирующими и/или антиоксидантными свойствами.

6. Примеры депрессантных присадок: полиметакрилаты, этилен/винилацетатные сополимеры, алкилполистиролы, фумаратные сополимеры, алкилированные производные нафталина.

7. Примеры диспергаторов/поверхностно-активных веществ: производные амидов и имидов полибутенилэтантарной кислоты и полибутенилфосфоновой кислоты, основные магниевые, кальциевые и бариевые сульфонаты и феноляты.

8. Примеры противозадирных и противоизносных присадок: серо- и галогенсодержащие соединения, например хлорированные парафины, сульфированные олефины или растительные масла (соевое масло, рапсовое масло), алкил- или арил-ди- или три-сульфиды, бензотриазолы или их производные, такие как бис-(2-этилгексил)аминометилтолуотриазолы, дитиокарбаматы, такие как метилен-бис-дибутилдитиокарбамат, производные 2-меркаптобензотиазола, такие как 1-[N,N-бис-(2-этилгексил)аминометил]-2-меркапто-1Н-1,3-бензотиазол, производные 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, такие как 2,5-бис-(трет-нонилдитио)-1,3,4-тиадиазол.

9. Примеры веществ для уменьшения коэффициента трения: олеомаргарин из свиного сала (свиной олеин), олеиновая кислота, талловое масло, рапсовое масло, сульфированные жиры, амиды, амины. Другие примеры представлены в EP-A-0565487.

10. Примеры особых добавок для применения в водно/масляных жидкостях смазочно-охлаждающих жидкостей и рабочих жидкостей для гидравлических систем: эмульгаторы: нефтяные сульфонаты, амины, такие как полиоксиэтилированные жирные амины, неионогенные поверхностно-активные вещества; буферы, такие как алканоламины; биоциды: триазины, тиазолиноны, трис-нитрометан, морфолин, натрийпиридинтиол; присадки для повышения скорости обработки: сульфонаты кальция и бария.

Смесь гиперразветвленных полиэфиров согласно настоящему изобретению полезна в качестве улучшителей показателя вязкости в композициях смазочных масел и может быть

смешана с базовым маслом и, по меньшей мере, одной из вышеупомянутых присадок для получения желаемой композиции смазочных масел. Также можно сначала приготовить концентрат или так называемый "пакет присадок", содержащий желаемый спектр присадок, который затем может быть впоследствии разбавлен для получения рабочих концентраций для предполагаемой композиции смазочного масла.

Композиции смазочных масел, содержащие смесь гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения, можно использовать в ряде разных применений, включающих рабочие жидкости для автоматической трансмиссии, жидкости для коробки передач с ручным переключением, рабочая жидкости для гидравлических систем, консистентные смазки, смазки для зубчатых передач, смазочно-охлаждающие жидкости, а также применения в качестве масел картера двигателя и/или амортизаторных жидкостей.

Смесь гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения полезна для приготовления композиций смазочных масел, обладающих специальными техническими эксплуатационными характеристиками.

Наиболее важно, что реологические профили при низких температурах, включая температурную зависимость кинематической вязкости композиций смазочных масел настоящего изобретения в широком диапазоне температур, превосходны, поскольку выводятся из измерения кинематической вязкости при различных температурах.

Таким образом, температурно-зависимый профиль вязкости в сочетании с высокой сдвиговой жесткостью композиций смазочных масел согласно настоящему изобретению представляет собой необычный спектр эксплуатационных характеристик для композиции смазочных масел, поскольку эти эффекты обычно отрицательно влияют друг на друга.

Настоящее изобретение также направлено на способ повышения устойчивости к сдвигу композиции смазочного масла, в котором способ включает стадию обеспечения смеси гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения и добавление ее к базовому маслу и дополнительным присадкам образуют композицию смазочного масла с улучшенной механической устойчивостью при сдвиге.

Смазочные масла, содержащие смесь гиперразветвленных полиэфиров настоящего изобретения, могут быть использованы в рабочих жидкостях для автоматической трансмиссии, жидкости для коробки передач с ручным переключением, жидкостях для гидравлических систем, консистентных смазках, смазках для зубчатых передач, смазочно-охлаждающих жидкостях, а также включает применения в моторных маслах и жидкостях амортизаторов.

Изобретение подробно иллюстрируется следующими примерами.

Примеры:

Пример 1:

Модифицированный гиперразветвленный полиэстер с удлинителем цепи

Полиэфир с использованием триметилпропана, диметилпропионовой кислоты, поли-тетрагидрофурана (поли-THF) 1000 и стеариновой кислоты

Шаг 1: синтез гиперразветвленного полиэфира

2,01 г триметилпропана (0,015 моль), 402,30 г диметилпропионовой кислоты (3,0 моль), 20,22 г поли-тетрагидрофурана 1000 (poly-THF) (BASF SE) (0,020 моль) и 1,27 г метансульфоновой кислоты (0,013 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 2 л, оснащенный входом N₂, термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 150°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 150°C в течение 7 часов до достижения кислотного числа 19 мг КОН/г.

Шаг 2: модификация стеариновой кислотой

В три этапа к реакционной смеси добавляли 884,16 г стеариновой кислоты и метансульфоновой кислоты. После первого добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,67 г метансульфоновой кислоты (0,0070 моль) давление реакционной смеси снижали до 600 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до достижения кислотного числа 45 мг КОН/г. После второго добавления 294,72 г стеариновой кислоты (1,04 моль) и 0,72 г метансульфонокислоты (0,0075 моль) давление снижали до 200 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 150 °C до достижения кислотного числа 36 мг КОН/г. После третьего добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,63 г метансульфоновой кислоты (0,0065 моль) давление реакционной смеси снижали до 150 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до достижения кислотного числа 29 мг КОН/г.

Был собран материал светло-коричневого цвета.

Определение характеристик гель-проникающей хроматографией в тетрагидрофуране:

M_n (молекулярная масса): 2864 г/моль

M_w (средняя молярная масса): 6467 г/моль

PDI (интервал, в котором происходит осаждение парафина): 2,26

Пример 2:

Полиэфир с использованием триметилпропана, диметилпропионовой кислоты, полипропиленгликоля 4000 и стеариновой кислоты

Шаг 1: синтез гиперразветвленного полиэфира

2,01 г триметилпропана (0,015 моль), 402,30 г диметилпропионовой кислоты acid (3,0 моль), 80 г полипропиленгликоля (4000 г/моль) (0,020 моль) и 1,27 г метансульфоновой кислоты (0,013 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 2 л, оснащенный входом N₂, термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 150°C. Реакционную смесь выдерживали при пониженном давлении 150°C (800 мбар) до достижения кислотного числа 26 мг КОН/г.

Шаг 2: модификация стеариновой кислотой

В три этапа к реакционной смеси добавляли 884,16 г стеариновой кислоты и метансульфонової кислоты. После первого добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,67 г метансульфонової кислоты (0,0070 моль) давление реакционной смеси снижали до 800 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до достижения кислотного числа 43 мг КОН/г. После второго добавления 294,72 г стеариновой кислоты (1,04 моль) и 0,72 г метансульфонокислоты (0,0075 моль) давление поддерживали на уровне 800 мбар, а реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 150°C до тех пор, пока кислотное число не достигло 36 мг КОН/г. После третьего добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,63 г метансульфонової кислоты (0,0065 моль) давление реакционной смеси снижали до 500 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до достижения кислотного числа 23 мг КОН/г.

Был собран материал светло-коричневого цвета.

Пример 3:

Полиэфир с использованием триметилпропана, диметилпропионової кислоты, полипропиленгликоля 2000 и стеариновой кислоты

Шаг 1: синтез гиперразветвленного полиэфира

2,01 г триметилпропана (0,015 моль), 402,30 г диметилпропионової кислоты (3,0 моль), 40 г полипропиленгликоля (2000 г/моль) (0,020 моль) и 1,27 г метансульфонової кислоты (0,013 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 2 л, оснащенный входом N₂, термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 150°C. Реакционную смесь выдерживали при пониженном давлении 150°C (800 мбар) до тех пор, пока не было собрано 23 мл воды

Шаг 2: модификация стеариновой кислотой

В три этапа к реакционной смеси добавляли 884,16 г стеариновой кислоты и метансульфонової кислоты. После первого добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,67 г метансульфонової кислоты (0,0070 моль) давление реакционной смеси снижали до 700 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до достижения кислотного числа 29 мг КОН/г. После второго добавления 294,72 г стеариновой кислоты (1,04 моль) и 0,72 г метансульфонокислоты (0,0075) давление поддерживали на уровне 700 мбар, а реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 150°C до тех пор, пока кислотное число не достигло 22 мг КОН/г. После третьего добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,63 г метансульфонової кислоты (0,0065 моль) давление реакционной смеси снижали до 500 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до достижения кислотного числа 23 мг КОН/г.

Был собран материал светло-коричневого цвета.

Определение характеристик гель-проникающей хроматографией в тетрагидрофуране:

M_n (молекулярная масса): 3185 г/моль

M_w (средняя молярная масса): 6645 г/моль

PDI (интервал, в котором происходит осаждение парафина): 2,08

Сравнительный пример 1:

Модифицированный гиперразветвленный полиэстер без удлинителя цепи

Полиэстер с использованием триметилпропана, диметилпропионовой кислоты и стеариновой кислоты (без удлинителя цепи)

Шаг 1: синтез гиперразветвленного полиэфира

2,01 г триметилпропана (0,015 моль), 402,30 г диметилпропионовой кислоты (3,0 моль) и 1,27 г метансульфоновой кислоты (0,013 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 2 л, оснащенный входом N₂, термометром, мешалкой и ректификационной колонной. Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 150°C. Затем реакционную смесь выдерживали при температуре 150°C в течение 17 часов до достижения кислотного числа 68 мг КОН/г.

Шаг 2: модификация стеариновой кислотой

В три этапа к реакционной смеси добавляли 884,16 г стеариновой кислоты и метансульфоновой кислоты. После первого добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,67 г метансульфоновой кислоты (0,0070 моль) реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150 °С до достижения кислотного числа 51 мг КОН/г. После второго добавления 294,72 г стеариновой кислоты (1,04 моль) и 0,72 г метансульфонокислоты (0,0075) реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 140°C до тех пор, пока кислотное число не достигло 57 мг КОН/г. После третьего добавления 294,72 г (1,04 моль) стеариновой кислоты и 0,63 г метансульфоновой кислоты (0,0065 моль) давление реакционной смеси медленно снижали до 300 мбар и реакционную смесь выдерживали при перемешивании при температуре 150°C до тех пор, пока кислотное число не достигло 43 мг КОН/г.

Был собран материал светло-коричневого цвета.

Определение характеристик гель-проникающей хроматографией в тетрагидрофуране:

M_n (молекулярная масса): 2184 г/моль

M_w (средняя молярная масса): 4605 г/моль

PDI (интервал, в котором происходит осаждение парафина): 2,1

Сравнительный пример 2:

Болторн-Н20 и стеариновая кислота

(Болторн-Н20 является коммерчески доступным продуктом; протокол синтеза в соответствии с заявкой на изобретение WO 2013/019704 PCT/US2012/048786, Пример 3)

34,8 г Болторн-Н20 (0,020 моль) и 94 г стеариновой кислоты (0,330 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 250 мл, оснащенный входом N₂, термометром, мешалкой и дистилляционной колонной. В реакционную смесь добавляли 0,01 г р-толуолсульфоновой кислоты, которую медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 140°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при нормальном давлении, затем

7 ч при перемешивании при 140°C в вакууме до достижения кислотного числа 13,9 мг КОН/г.

Сравнительный пример 3:

Болторн-Н20 и лауриловая кислота

(протокол синтеза из заявки на изобретение WO 2013/019704 PCT / US2012 / 048786,

Пример 1)

34,8 г Болторн-Н20 (0,020 моль) и 66,0 г лауриловой кислоты (0,329 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 250 мл, оснащенный входом N2, термометром, мешалкой и дистилляционной колонной. В реакционную смесь добавляли 0,01 г р-толуолсульфоновой кислоты, которую медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 140°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при нормальном давлении, затем 6 ч при перемешивании при 140°C в вакууме до достижения кислотного числа 14,6 мг КОН/г.

Сравнительный пример 4:

Болторн-Н20 и пальмитиновая кислота

(протокол синтеза из заявки на изобретение WO 2013/019704 PCT / US2012 / 048786,

Пример 2)

34,8 г Болторн-Н20 (0,020 моль) и 84,6 г пальмитиновой кислоты (0,329 моль) добавляли в реакционный сосуд объемом 250 мл, оснащенный входом N2, термометром, мешалкой и дистилляционной колонной. В реакционную смесь добавляли 0,01 г р-толуолсульфоновой кислоты, которую медленно нагревали с помощью масляной горелки до температуры 140°C. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при нормальном давлении, затем 7 ч при перемешивании при 140°C в вакууме до достижения кислотного числа 17,5 мгКОН/г.

Эксплуатационные испытания в качестве присадок, снижающих температуру потери текучести (депрессорных присадок):

Температура потери текучести определяется прибором для определения температуры потери текучести "Tester 45150" фирмы PSL (Osterode am Harz, Германия). Измерение осуществляется в соответствии с указанным в стандарте ASTM D5985. Для испытаний используется сырая нефть Wintershall из региона Ландау, Германия, с показателем плотности сырой нефти в градусах API 37°.

2-литровую алюминиевую бутылку, содержащую сырую нефть, нагревают до 80°C в течение 30 минут на водяной бане. 50 мл предварительно нагретой сырой нефти переносят в пластиковые бутылки объемом 100 мл и снова выдерживают при температуре 80°C в течение 15 минут. 10% - ный активный раствор присадки (депрессорная добавка) в Solvesso 150 (нефтяной растворитель высокой очистки) дозируется в соответствующем количестве для достижения конечной испытательной концентрации (скорости обработки). Смесь сырой нефти и присадки сильно встряхивают. Наконец, образец снова выдерживают при температуре 80°C в течение 15 минут. Затем примерно 30 мл образца переносят в чашку

прибора для измерения температуры потери текучести так, чтобы он был заполнен до калибровочной линии. Чашка вставляется в прибор для определения температуры потери текучести, головка датчика помещается в образец и начинается измерение.

Образец	Концентрация присадки в м.д.	Температура потери текучести ¹ в °С	Температура потери текучести ¹ в °С
Сырая нефть	-	18,6 19,4	21 21
С присадкой (Пример 1)	500	5,7 7,5	6 9
С присадкой (Пример 1)	1000	4,4 5,0	6 6
С присадкой (Пример 2)	500	10,1	12
С присадкой (Пример 2)	1000	9	6,7
С присадкой (Пример 3)	500	7,5	9
С присадкой (Пример 3)	1000	4,6	6

1: повторное испытание

Снижение температуры потери текучести наблюдается при добавлении депрессорных присадок из примеров 1, 2 и 3

Образец	Концентрация присадки в м.д.	Отсутствие температуры потери текучести ¹ в °С	Температура потери текучести ¹ в °С
Бланк	-	21,4 20,6	24 21
Сравн. прим. 1	500	19,1	21
Сравн. прим. 1	1000	15,2	18
Сравн. прим. 2	500	20,4	21
Сравн. прим. 2	1000	20,9	21
Сравн. прим. 3	500	20,4	21
Сравн. прим. 3	1000	20,9	21
Сравн. прим. 4	500	16,7	18
Сравн. прим. 4	1000	13,6	15

* осадок, видимый в 10% активном растворе эталона 4

Отсутствие удлинителей длины цепи (например, поли-тетрагидрофуран 1000 (PolyTHF 1000)) показывает негативное влияние на растворимость полимера в Solvesso 150.

Определение вязкости сырой нефти, обработанной депрессорными добавками (PPD), в зависимости от температуры

Вязкость в зависимости от температуры определяется реометром Haake RheoStress 1 (TCP/P, Thermofisher). Для испытаний используется сырая нефть Wintershall из региона Ландау, Германия, с показателем плотности сырой нефти в градусах API 37°. Измерение выполняется со следующими параметрами, поскольку соответствующих стандартов ASTM или DIN нет:

- начальная температура 70°C
- скорость охлаждения 1°C / мин
- скорость сдвига 10с⁻¹
- геометрия: конус / пластина C60 / 2° CS

2-литровую алюминиевую бутылку, содержащую сырую нефть, нагревают до 80°C в течение 30 минут на водяной бане. 50 мл предварительно нагретой сырой нефти переносят в

пластиковые бутылки объемом 100 мл и снова выдерживают при температуре 80°C в течение 15 минут. 10% - ный активный раствор присадки (депрессорная присадка) в Solvesso 150 дозируется в соответствующем количестве для достижения конечной испытательной концентрации (скорости обработки). Смесь сырой нефти и присадки сильно встряхивают. Наконец, образец снова выдерживают при температуре 80°C в течение 15 минут. Затем 3 мл образца наносятся на пластину реометра, таким образом чтобы полностью ее смочить и начинается измерение. Измерительный блок закрывается крышкой, чтобы предотвратить испарение.

Реологические данные: температура, при которой вязкость нефти достигает ~ 1000 мПас

Образцы	Т при 500 м.д.	Т при 1000 м.д.	Т сырая нефть (бланк)
Пример 1:	11,1 (1010 мПас)	3,6 (1020 мПас)	22,6 (1020 мПас)
Пример 2:	20,7 (1020 мПас)	12,6 (1010 мПас)	23,1 (1020 мПас)
Пример 3:	21,8 (1020 мПас)	15,8 (1030 мПас)	23,0 (1020 мПас)
Сравн. прим. 1	26,5 (1040 мПас)	20,4 (1010 мПас)	24,8 (1040 мПас)
Сравн. прим. 2	25,6 (1040 мПас)	23,0 (1020 мПас)	24,8 (1040 мПас)
Сравн. прим. 3	24,6 (1020 мПас)	23,7 (1010 мПас)	24,8 (1040 мПас)
Сравн. прим. 4	23,2 (1050 мПас)	24,7 (1010 мПас)	26,4 (1060 мПас)

Образцы из примеров 1,2 и 3 достигают вязкости 1000 мПас при более низкой температуре по отношению к нефти без присадки (бланк) и по отношению к сравнительным примерам 1, 2, 3 и 4.

Формула изобретения

1. Способ получения смеси гиперразветвленных полиэфиров
 - (a) взаимодействием гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (B), по меньшей мере, с одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, с диолом (C), имеющим молекулярную массу более 100 г/моль, необязательно в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, один дополнительный реагент представляет собой полиол (A), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, в условиях реакции, допускающих образование сложных и простых эфиров; и
 - (b) взаимодействием смеси, полученной на стадии (a), с гидрофобной карбоновой кислотой (D), в результате которого образуется смесь гиперразветвленных полиэфиров.
2. Способ по п. 1 при котором на стадии (a) гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (B), взаимодействует с диолом (C) и полиолом (A).
3. Способ по п. 1 или 2 при котором условие реакции на стадии (a) включает температуру реакции более 80°C, предпочтительно более 100°C, более предпочтительно более 120°C, еще более предпочтительно более 140°C.
4. Способ по любому из пп. 1-3 при котором условия реакции на стадии (a) включают кислотные условия, предпочтительно заключающиеся в том, что реакцию на стадии (a) проводят в присутствии кислоты.
5. Способ по любому из пп. 1-4 при котором молярное соотношение карбоновой кислоты (B) и полиола (A), (B): (A) составляет от 1000:1 до 10:1.
6. Способ по любому из пп. 1-5 при котором молярное соотношение карбоновой кислоты (B) и диола (C), (B): (C), составляет от 1000:1 до 10:1.
7. Способ по любому из пп. 1-6 при котором смесь гиперразветвленных полиэфиров имеет кислотное число ниже 100 мг КОН/г, предпочтительно в диапазоне от 50 до 0 мг КОН/г.
8. Способ по любому из пп. 1-7 при котором смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, обладающий частичной структурой, возникающей в результате образования простого эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы полиола (A) с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой диола (C).

9. Способ по любому из пп. 1-8 при котором смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, полученную в результате образования сложного эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы полиола (А) с по меньшей мере одной карбоксильной группой гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (В).
10. Способ по любому из пп. 1-9 при котором смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, полученную в результате образования простого эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (В), с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой диола (С).
11. Способ по любому из пп. 1-10 при котором полиол (А), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, представляет собой полиол (А), имеющий три гидроксильные группы, предпочтительно полиол (А) представляет собой 1,1,1-триметилпропан, глицерин или алкоксилированное производное 1,1,1-триметилпропана или глицерина, более предпочтительно 1,1,1-триметилпропан или глицерин, еще более предпочтительно 1,1,1-триметилпропан.
12. Способ по любому из пп. 1-11 при котором гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (В) с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, с двумя гидроксильными группами, представляет собой гидроксильную группу, содержащую карбоновую кислоту (В) с одной группой карбоновой кислоты и двумя гидроксильными группами, предпочтительно диметилпропионовую кислоту.
13. Способ по любому из пп. 1-12 при котором диол (С) представляет собой полимерный диол, предпочтительно полиэфирдиол, предпочтительно со средней молекулярной массой не менее 150 г/моль.
14. Способ по любому из пп. 1-13 при котором гидрофобная карбоновая кислота (D) представлена формулой $Rh-COOH$, где Rh представляет собой углеводородный радикал с, по меньшей мере, 6 атомами углерода.
15. Смесь гиперразветвленных полиэфиров, получаемая способом по любому из пп. 1-14.
16. Применение смеси гиперразветвленных полиэфиров по п. 15 в качестве ингибитора парафиноотложения, присадки, снижающей температуру потери текучести, в качестве смазки или в смазочных маслах.
17. Композиция смазочного масла, содержащая:
 - (a) по меньшей мере, один компонент базового масла,
 - (b) смесь гиперразветвленных полиэфиров по п. 15 и
 - (c) необязательно другие присадки.

Уточненная формула изобретения

1. Способ получения смеси гиперразветвленных полиэфиров
 - (a) взаимодействием гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (B), по меньшей мере, с одной группой карбоновой кислоты и, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, с диолом (C), имеющим молекулярную массу более 100 г/моль, необязательно в присутствии, по меньшей мере, одного дополнительного реагента, причем, по меньшей мере, один дополнительный реагент представляет собой полиол (A), имеющий, по меньшей мере три гидроксильные группы, в условиях реакции, допускающих образование сложных и простых эфиров; и
 - (b) реакцией смеси, полученной на стадии (a), с гидрофобной карбоновой кислотой (D) или ее активированной формой, в которой, по меньшей мере, 30% концевых OH-групп превращаются в гидрофобно модифицированные группы, в результате которой образуется смесь гиперразветвленных полиэфиров.
2. Способ по п. 1, в котором условие реакции на стадии (a) включает температуру реакции более 80 °С, предпочтительно более 100°С, более предпочтительно более 120°С, еще более предпочтительно более 140°С.
3. Способ по п. 1 или 2, в котором условия реакции на стадии (a) включают кислотные условия, предпочтительно в том, что реакцию на стадии (a) проводят в присутствии кислоты.
4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором молярное соотношение карбоновой кислоты (B) и полиола (A), (B): (A) составляет от 1000:1 до 10:1.
5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором молярное соотношение карбоновой кислоты (B) и диола (C), (B): (C), составляет от 1000:1 до 10:1.
6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором смесь гиперразветвленных полиэфиров имеет кислотное число ниже 100 мг КОН/г, предпочтительно в диапазоне от 50 до 0 мг КОН/г.
7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, возникающую в результате образования простого эфира, по меньшей мере, из одной гидроксильной группы полиола (A) с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой диола (C).
8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, полученную в результате образования сложного эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы полиола

- (A) с, по меньшей мере, одной карбоксильной кислотой группой гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (B).
9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором смесь гиперразветвленных полиэфиров содержит полиэфир, имеющий частичную структуру, полученную в результате образования простого эфира из, по меньшей мере, одной гидроксильной группы гидроксильной группы, содержащей карбоновую кислоту (B) с, по меньшей мере, одной гидроксильной группой диола (C).
 10. Способ по любому из пп. 1-9, в котором полиол (A), имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, представляет собой полиол (A), имеющий три гидроксильные группы, предпочтительно полиол (A) представляет собой 1,1,1-триметилпропан, глицерин или алкоксилированное производное 1,1,1-триметилпропана или глицерина, более предпочтительно 1,1,1-триметилпропан или глицерин, еще более предпочтительно 1,1,1-триметилпропан.
 11. Способ по любому из пп. 1-10 в котором гидроксильная группа, содержащая карбоновую кислоту (B) с, по меньшей мере, одной группой карбоновой кислоты и по меньшей мере с двумя гидроксильными группами, представляет собой гидроксильную группу, содержащую карбоновую кислоту (B) с одной группой карбоновой кислоты и двумя гидроксильными группами, предпочтительно диметилпропионовую кислоту.
 12. Способ по любому из пп. 1-11 в котором диол (C) представляет собой полимерный диол, предпочтительно полиэфирдиол, предпочтительно со средней молекулярной массой не менее 150 г/моль.
 13. Способ по любому из пп. 1-12, в котором гидрофобная карбоновая кислота (D) представлена формулой $Rh-COOH$, где Rh представляет собой углеводородный радикал с по меньшей мере 6 атомами углерода.
 14. Смесь гиперразветвленных полиэфиров, которую можно получить способом по любому из пп. 1-13.
 15. Применение смеси гиперразветвленных полиэфиров по п. 14 в качестве ингибитора парафиноотложения, присадки, снижающей температуру потери текучести, в качестве смазки или в смазочных маслах.
 16. Композиция смазочного масла, содержащая:
 - (a) по меньшей мере, один компонент базового масла,
 - (b) смесь гиперразветвленных полиэфиров по п. 14 и
 - (c) необязательно другие присадки.