

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039742**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.05

(21) Номер заявки
202090598

(22) Дата подачи заявки
2018.08.13

(51) Int. Cl. **C10L 10/06** (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
C10M 173/00 (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01)
C10L 1/182 (2006.01)
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)
C10L 1/197 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)

(54) **ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРИСАДОК К НЕФТИ**

(31) **17192120.8**

(32) **2017.09.20**

(33) **EP**

(43) **2020.06.30**

(86) **PCT/EP2018/071865**

(87) **WO 2019/057396 2019.03.28**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CH)

(72) Изобретатель:
Фойстель Михаель, Круль Маттиас
(DE), Гончаров Виктор (RU)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) **WO-A1-2008083724**
WO-A1-2016137922
DE-A1-102005039143
RU-C1-2082490

(57) В изобретении описаны дисперсии, содержащие: I) по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для нефтепродуктов для улучшения текучести при низких температурах, II) по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель, III) диспергатор, содержащий, в расчете на совокупную массу диспергатора, а) 10-90 мас.% соли эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и б) 90-10 мас.% неионного поверхностно-активного вещества, IV) воду и V) по меньшей мере один органический смешиваемый с водой растворитель.

B1**039742****039742****B1**

Сырые нефти и продукты, произведенные из нее, представляют собой сложные смеси из различных типов веществ, некоторые из которых могут представлять собой проблему во время добычи, транспортирования, хранения и/или дальнейшей переработки. Например, сырая нефть, а также продукты, произведенные из нее, например средние дистилляты, тяжелый топочный мазут, судовое дизельное топливо, бункерное топливо или нефтяные остатки, содержат длинно-цепочечные углеводороды, пределы растворимости которых в нефти превышаются при низких температурах. Эти вещества кристаллизуются с образованием трехмерной сетки из чешуек и/или мелких игл. При низких температурах эффекты от этого включают ухудшение текучести нефтей, например, при транспортировании в трубопроводах, и захватывание значительных количеств нефти в резервуарах для хранения в промежутках между парафинами, которые выкристаллизовываются, в частности, на стенках резервуара.

Поэтому к парафинсодержащим нефтепродуктам в целях их транспортирования и хранения зачастую добавляют присадки для модификации кристаллов парафинов. Эти преимущественно представляют собой синтетические полимерные соединения. Так называемые присадки для ингибирования парафиноотложения или присадки для понижения температуры застывания улучшают текучесть нефти при низких температурах, например, посредством зародышеобразования кристаллов парафинов и/или сокращения кристаллизации с парафинами, которые высаживаются при охлаждении, что предотвращает образование трехмерной сетки из кристаллов парафинов. Они зачастую также вызывают диспергирование осажденных кристаллов. Таким образом, они приводят к снижению температуры застывания парафинсодержащих нефтепродуктов и, тем самым, к получению улучшенной текучести при низких температурах.

Полимерные присадки, обычно используемые для ингибирования парафиноотложения, представляют собой растворимые в масле соединения и являются нерастворимыми в воде. Их обычно получают полимеризацией в массе или полимеризацией в органических, преимущественно ароматических, растворителях. Вследствие присутствия длинно-цепочечных парафиновых структурных элементов, которые необходимы для достижения хорошей эффективности, а также высоких молекулярных масс данных полимеров их концентрированные растворы в органических растворах характеризуются собственными температурами застывания, которые зачастую оказываются выше, чем температура окружающей среды при их использовании. Как следствие, для использования данные присадки необходимо сильно разбавить или же хранить и работать с ними необходимо при повышенных температурах, причем оба эти варианта приводят к нежелательным дополнительным издержкам и неудобствам.

Были предложены способы получения присадок для ингибирования парафиноотложения посредством эмульсионной полимеризации, что, как утверждается, приводит к получению более простых в работе присадок.

Например, в публикации WO-03/014170 раскрыты присадки для снижения температуры застывания, полученные сополимеризацией алкил(мет)акрилатов с растворимыми в воде и/или полярными сомономерами. Их получают, например, в монометиловом простом эфире дипропиленгликоля или в системе вода/продукт Dowanol® с хлоридом алкилбензиламмония и алкоксилатом жирного спирта в качестве эмульгаторов.

В публикации EP-A-0359061 раскрыты эмульсионные полимеры длинно-цепочечных алкил(мет)акрилатов с кислотными сомономерами.

Однако эффективность этих эмульсионных сополимеров в целом неудовлетворительна, вероятно, вследствие изменения молекулярно-массового распределения под действием метода полимеризации и высокополярных сомономерных элементарных звеньев, встраиваемых для улучшения их характеристик эмульгирования.

Дополнительным подходом к решению задачи получения более простых в обращении присадок для ингибирования парафиноотложения заключается в эмульгировании полимеров, полученных в органических растворителях и/или растворенных в таких растворителях, в нерастворителе для этого полимерного активного ингредиента.

Например, в публикации EP-A-0448166 раскрыты дисперсии полимеров этиленненасыщенных соединений, включающих алифатические углеводородные радикалы, содержащие по меньшей мере 10 атомов углерода, в гликолях и, необязательно, воде. В качестве диспергаторов использовались сульфаты простых эфиров и лигносульфонаты. Эти эмульсии устойчивы при 50°C на протяжении по меньшей мере одного дня и остаются жидкими при температурах, доходящих вплоть до 0°C, а в некоторых случаях вплоть до -20°C.

В публикации US-5851429 раскрыты дисперсии, в которых присадку для понижения температуры застывания, твердую при комнатной температуре, диспергируют в нерастворителе. Упомянутые подходящие "не"-растворители включают спирты, сложные эфиры, простые эфиры, лактоны, этоксиэтилацетат, кетоны, гликоли и алкилгликоли и их смеси с водой. В качестве диспергаторов дисперсии содержат анионные поверхностно-активные вещества, такие как нейтрализованные жирные кислоты или сульфоновые кислоты, катионные, неионные или цвиттер-ионные детергенты.

В публикации WO-98/33846 раскрыты дисперсии присадок для ингибирования парафиноотложения на основе сложноэфирных полимеров и их растворение в алифатических или ароматических углеводородах в нерастворителе, например, в гликоле и/или воде. В качестве диспергаторов использовали анионные

поверхностно-активные вещества, такие как соли карбоновых и сульфоновых кислот, а в особенности соли жирных кислот, неионные диспергаторы, такие как нонилфенолалкоксилаты, или катионные диспергаторы, такие как СТАВ.

В публикации WO-05/023907 раскрыты эмульсии по меньшей мере двух различных присадок для ингибирования парафиноотложения, выбранных из сополимеров этилена-винилацетата, поли(алкилакрилатов) и сополимеров этилена-винилацетата, привитых алкилакрилатом. Эти эмульсии содержат воду, органический растворитель, неописанные анионные, катионные и/или неионные поверхностно-активные вещества, а также растворимый в воде растворитель.

В публикации WO-2008/125588 раскрыт способ получения присадки для ингибирования парафиноотложения, содержащей компонент, ингибирующий парафиноотложение, в форме воска, компонент, являющийся эмульгатором, и, необязательно, воду, в котором получают эмульсию "масло-в-воде" выше температуры плавления компонента, ингибирующей парафиноотложение, а после этого эмульсию охлаждают. Искользованные поверхностно-активные вещества и смеси поверхностно-активных веществ могут быть анионными, неионными, амфотерными или катионными. Поверхностно-активная система, приведенная в качестве примера, представляет собой смесь этоксилатов C_{16} - C_{18} жирных спиртов, характеризующаяся значением ГЛБ приблизительно 15.

В публикации DE-102005039143 приведена информация о композиции, предназначенной для гидрофилизации органических веществ, содержащей по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество и по меньшей мере одно мембранообразующее вещество, в особенности анионное поверхностно-активное вещество, об органическом веществе, содержащем такую композицию, способе гидрофилизации органических веществ и использовании таких гидрофилизирующих добавок. Предпочтительные варианты использования в данном случае представляют собой гидрофилизацию смазывающе-охлаждающих жидкостей на органической основе, смазки для волочения и вырубной штамповки на органической основе, дизельные топлива, бензиновые топлива, смазочные масла, консистентные смазки, очищенные фракции нефтепродуктов, неочищенные нефтепродукты и их фракции.

В публикации RU-2082490 приведена информация о диспергаторе, содержащем этоксилированные спирты или алкилфенолы и, в дополнение к этому, эфиркарбоксилаты на основе простых эфиров. Эфиркарбоксилаты на основе простых эфиров соответствуют формуле $R-(OC_2H_4)_n-CH_2-COONa$, в которой R представляет собой C_{10} - C_{18} n-алкил или -алкилфенил, и n находится в диапазоне 7-12. Соотношение компонентов в смеси находится в диапазоне от 0,63:0,37 до 0,17:0,83.

В публикации WO-2008/083724 раскрыты дисперсии, содержащие I) по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, II) по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель, III) воду, IV) по меньшей мере одну алканоламиновую соль полициклической карбоновой кислоты и V) необязательно, по меньшей мере один смешиваемый с водой органический растворитель. Эти дисперсии используют для улучшения характеристик текучести парафинсодержащих нефтепродуктов и полученных из них продуктов при низких температурах. Эти дисперсии характеризуются низкими вязкостями и, в некоторых конкретных вариантах осуществления, собственными температурами застывания, которые в некоторых случаях составляют менее чем $-24^{\circ}C$.

В публикации WO-2016/137922 раскрыты водные дисперсии, содержащие сополимер этилена-винилацетата (EVA), диспергатор, полиэтоксилированное неионное поверхностно-активное вещество, углеводород в качестве растворителя, воду и, необязательно, водную присадку для понижения температуры замерзания, и их применение в качестве присадки для понижения температуры застывания. Функция полиэтоксилированного неионного поверхностно-активного вещества в данном случае заключается в сохранении устойчивости дисперсии в присутствии углеводородов и в предотвращении гелеобразования и/или осаждения полимерного активного ингредиента.

В публикации WO-2017/093962 раскрыты водные эмульсии, содержащие растворы сополимеров этилена-винилацетата и/или полиалкил(мет)акрилатов в высококипящих органических растворителях, где разница между параметрами растворимости Гильдебранда для полимера и органического растворителя составляет менее 2. В качестве эмульгаторов использовались соли, полученные из щелочных металлов и щелочноземельных металлов и жирных кислот.

Одна особенная проблема, связанная с подходами к решению проблемы в предшествующем уровне техники, заключается во все еще неудовлетворительной простоте работы с высококонцентрированными составами присадок при очень низких температурах. Наряду со способностью течь, которая может быть определена через температуру застывания в соответствии с документом ISO 3016, особенной проблемой является значительное увеличение вязкости дисперсий, содержащих присадки для ингибирования парафиноотложения, при низких температурах. Даже несмотря на то, что дисперсии из предшествующего уровня техники часто еще оставались свободнотекущими, для транспортирования высоковязких продуктов требуются высокие усилия, что влечет за собой использование специальных насосов. Кроме того, запуск и перезапуск дозирования дисперсий, которые остыли в статических условиях в трубопроводе, что имеет место, например, в начале или при прекращении добычи нефти, зачастую требуют использования очень высоких давлений для преодоления предела текучести. Предел текучести представляет со-

бой наименьшее напряжение сдвига, выше которого образец ведет себя как жидкость, и, таким образом, это - наименьшее усилие, которое требуется для разрушения структуры образца в состоянии покоя. Предел текучести обычно определяют с использованием ротационного вискозиметра в соответствии с документом DIN EN ISO 3219. Кроме того, было бы желательно улучшить примешиваемость гидрофобных активных ингредиентов из гидрофильной среды их носителя к подвергаемому обработке нефтепродукту. Кроме того, должна быть обеспечена долговременная стабильность дисперсий на протяжении промежутка времени от нескольких недель до месяцев.

Как следствие, был проведен поиск присадок, подходящих для использования для ингибирования парафиноотложения, а в особенности в качестве присадок для понижения температуры застывания парафинсодержащих нефтепродуктов, которые были бы свободнотекучими и, в дополнение к этому, поддавались легкой перекачке в концентрированной форме при низких температурах, составляющих менее -10°C , в особенности менее -20°C , в частности менее -30°C . Для упрощения применения при низких температурах присадки должны характеризоваться минимальной вязкостью при данных температурах. Для обеспечения требуемого расхода в начале добычи нефти или при перезапуске подачи после прекращения добычи, они также должны характеризоваться минимальным пределом текучести при указанных низких температурах. Присадки должны сохранять свои свойства, связанные с эксплуатационными характеристиками, а также физические свойства, такие как, в частности, фазовая стабильность, на протяжении продолжительного периода в диапазоне от недель до месяцев, даже при повышенных температурах. Кроме того, они должны характеризоваться по меньшей мере такой же эффективностью, что и их активные ингредиенты, используемые в рецептурах на основе нефтепродуктов, в оптимальных условиях примешивания.

Было неожиданно установлено, что водные дисперсии растворимых в масле полимеров, эффективных в качестве присадок для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, которые содержат в качестве диспергатора соль эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и неионное поверхностно-активное вещество, имеют превосходные свойства. Дисперсии такого типа в непрерывной фазе, образованной водой и растворимым в воде органическим растворителем, являются свободнотекучими при температурах менее -20°C , а зачастую даже менее -30°C . Даже при низких температурах они характеризуются очень низкой вязкостью и низким пределом текучести. Как при низких температурах, так и при повышенных температурах, составляющих, например, $+50^{\circ}\text{C}$, они являются стабильными на протяжении нескольких месяцев. Кроме того, их использование при низкой температуре нефти и/или присадки приводит к более эффективному ингибированию парафиноотложения по сравнению с тем, что имеет место для состава на основе такого же активного ингредиента, соответствующего предшествующему уровню техники. Кроме того, их эффективность ингибирования парафиноотложения в нефтепродуктах в каждом случае сравнима с соответствующей эффективностью составов на основе тех же активных ингредиентов, использующих органические растворители, а часто даже превосходит этот уровень.

Таким образом, в изобретении предлагаются дисперсии, содержащие органическую фазу, диспергированную в водной фазе, в которых

а) дисперсная органическая фаза содержит по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, в качестве компонента I) и по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель в качестве компонента II),

б) непрерывная водная фаза содержит воду в качестве компонента IV) и по меньшей мере один органический смешиваемый с водой растворитель в качестве компонента V), характеризующиеся тем, что дисперсия содержит:

с) от 0,5 до 12 мас. % диспергатора в качестве компонента III), который, в расчете на совокупное количество диспергатора, содержит:

i) 5-95 мас. % соли эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и

ii) 95-5 мас. % неионного поверхностно-активного вещества, характеризующегося значением ГЛБ, согласно измерению в соответствии с методикой Гриффина, составляющим более 7.

В изобретении также предлагается способ получения дисперсий, содержащих органическую фазу, диспергированную в водной фазе, в которых

а) дисперсная органическая фаза содержит по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, в качестве компонента I) и по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель в качестве компонента II),

б) непрерывная водная фаза содержит воду в качестве компонента IV) и по меньшей мере один органический смешиваемый с водой растворитель в качестве компонента V), характеризующихся тем, что дисперсия включает

с) от 0,5 до 12 мас. % диспергатора в качестве компонента III), который в расчете на совокупное количество диспергатора содержит:

i) 5-95 мас. % соли эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и

ii) 95-5 мас. % неионного поверхностно-активного вещества, характеризующегося значением ГЛБ,

согласно измерению в соответствии с методикой Гриффина, составляющим более 7,

путем преобразования компонентов I, II, III, IV и V в дисперсию посредством перемешивания при температурах более 50°C.

В изобретении также предлагается применение дисперсий, содержащих органическую фазу, диспергированную в водной фазе, в которых

а) дисперсная органическая фаза содержит по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, в качестве компонента I) и по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель в качестве компонента II),

б) непрерывная водная фаза содержит воду в качестве компонента IV) и по меньшей мере один органический смешиваемый с водой растворитель в качестве компонента V), характеризующихся тем, что дисперсия включает:

с) от 0,5 до 12 мас.% диспергатора в качестве компонента III), который в расчете на совокупное количество диспергатора содержит:

i) 5-95 мас.% соли эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и

ii) 95-5 мас.% неионного поверхностно-активного вещества, характеризующегося значением ГЛБ, согласно измерению в соответствии с методикой Гриффина, составляющим более 7,

для улучшения характеристик текучести парафинсодержащих нефтепродуктов и полученных из них продуктов при низких температурах.

В изобретении также предлагается способ улучшения характеристик текучести парафинсодержащих нефтепродуктов и полученных из них продуктов при низких температурах путем добавления дисперсий, содержащих органическую фазу, диспергированную в водной фазе, к парафинсодержащим нефтепродуктам и полученных из них продуктам, где

а) дисперсная органическая фаза содержит по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, в качестве компонента I) и по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель в качестве компонента II),

б) непрерывная водная фаза содержит воду в качестве компонента IV) и по меньшей мере один органический смешиваемый с водой растворитель в качестве компонента V), характеризующихся тем, что дисперсия включает:

с) от 0,5 до 12 мас.% диспергатора в качестве компонента III), который в расчете на совокупное количество диспергатора содержит

i) 5-95 мас.% соли эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и

ii) 95-5 мас.% неионного поверхностно-активного вещества, характеризующегося значением ГЛБ, согласно измерению в соответствии с методикой Гриффина, составляющим более 7.

Термин "присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах" понимается как все те полимеры, которые улучшают свойства нефтепродуктов при низких температурах, а особенно их текучесть. Свойства нефтепродуктов при низких температурах измеряют, например, в виде температуры застывания, температуры помутнения, ТНКП (температуры начала кристаллизации парафинов), скорости образования отложений парафинов, вязкости и/или предельной температуры фильтруемости (ПТФ).

Предпочтительные присадки для улучшения текучести при низких температурах I) представляют собой, например,

i) сополимеры этилена и этиленненасыщенных сложных эфиров, простых эфиров и/или алкенов,

ii) гомо- или сополимеры C₁₀-C₃₀ алкилсодержащих сложных эфиров, амидов и/или имидов этиленненасыщенных карбоновых кислот,

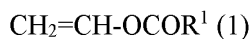
iii) этиленовые сополимеры, привитые этиленненасыщенными сложными эфирами и/или простыми эфирами,

iv) гомо- и сополимеры высшихолефинов, и

v) продукты конденсации фенолов, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов.

Подходящие сополимеры этилена и этиленненасыщенных сложных эфиров, простых эфиров или алкенов i) особенно предпочтительно представляют собой соединения, включающие наряду с этиленом от 4 до 18 мол.%, в особенности от 6 до 15 мол.% по меньшей мере одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного эфира, алкилвинилового простого эфира и/или алкена.

Виниловые сложные эфиры предпочтительно представляют собой соответствующие соединения формулы (1):



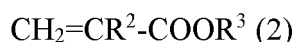
в которой R¹ представляет собой C₁-C₃₀-алкил, предпочтительно C₄-C₁₆-алкил, а в особенности C₆-C₁₂-алкил, например C₁-C₁₆-алкил или C₁-C₁₂-алкил.

Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными. В одном предпочтительном варианте осуществления они представляют собой линейные алкильные радикалы, содержащие от 1 до 18 атомов углерода, а, в особенности, содержащие от 1 до 12 атомов углерода. В одном еще более предпочтительном варианте осуществления R^1 представляет собой разветвленный алкильный радикал, содержащий от 3 до 30 атомов углерода, а предпочтительно содержащий от 5 до 16 атомов углерода. В особенности предпочтительные виниловые сложные эфиры являются производными вторичных, а в особенности третичных карбоновых кислот, отвлечение в которых располагается в альфа-положении по отношению к карбонильной группе. Особенно предпочтительными в данном случае являются виниловые сложные эфиры третичных карбоновых кислот, которые также называются виниловыми сложными эфирами версатиковой кислоты и которые содержат неоалкильные радикалы, содержащие от 5 до 12 атомов углерода, в особенности, содержащие 8, 9, 10 или 11 атомов углерода. Подходящие виниловые сложные эфиры включают винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилизобутират, винилгексаноат, винилгептаноат, винилоктаноат, винилипивалинат, винил-2-этилгексаноат, виниллауринат, винилстеарат и версатиковые сложные эфиры, такие как винилнеонаноат, винилнеодеcanoат, винилнеоундеcanoат. Один особенно предпочтительный виниловый сложный эфир представляет собой винилацетат.

В одном дополнительном варианте осуществления упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами.

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления данные этиленовые сополимеры включают винилацетат и по меньшей мере один дополнительный виниловый сложный эфир формулы (1), в которой R^1 представляет собой C_4 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, в особенности C_6 - C_{12} -алкил. Предпочтительными дополнительными виниловыми сложными эфирами являются описанные выше виниловые сложные эфиры, характеризующиеся данным диапазоном длин цепи.

Акриловые и метакриловые сложные эфиры предпочтительно представляют собой соответствующие соединения формулы (2):

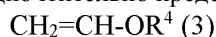


в которой R^2 представляет собой атом водорода или метил, и

R^3 представляет собой C_1 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, в особенности C_6 - C_{12} -алкил, например C_1 - C_{16} -алкил, C_1 - C_{12} -алкил, C_4 - C_{30} -алкил, C_4 - C_{12} -алкил, C_6 - C_{30} -алкил или C_6 - C_{16} -алкил.

Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными. В одном предпочтительном варианте осуществления они являются линейными. В другом предпочтительном варианте осуществления они содержат отвлечение в положении 2 по отношению к сложноэфирному фрагменту. Подходящие акриловые сложные эфиры включают, например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, n- и изобутил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, 2-пропилгептил(мет)акрилат, 4-метил-2-пропилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, додецил(мет)акрилат, тетрадецил(мет)акрилат, гексадецил(мет)акрилат, октадецил(мет)акрилат и смеси данных сомономеров, где термин "(мет)акрилат" охватывает соответствующие сложные эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты.

Алкилвиниловые простые эфиры предпочтительно представляют собой соединения формулы (3):



в которой R^3 представляет собой C_1 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, а особенно C_6 - C_{12} -алкил, например C_1 - C_{16} -алкил, C_1 - C_{12} -алкил, C_4 - C_{30} -алкил, C_4 - C_{12} -алкил, C_6 - C_{30} -алкил или C_6 - C_{16} -алкил.

Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными. Примеры включают метилвиниловый простой эфир, этилвиниловый простой эфир, изобутилвиниловый простой эфир.

Алкены предпочтительно представляют собой мононенасыщенные углеводороды, содержащие от 3 до 30 атомов углерода, в частности от 4 до 16 атомов углерода, а в особенности от 5 до 12 атомов углерода. Подходящие алкены включают пропен, бутен, изобутен, пентен, гексен, 4-метилпентен, гептен, октен, децен, диизобутилен и норборнен и их производные, такие как метилнорборнен и винилнорборнен.

Алкильные радикалы R^1 , R^3 и R^4 могут содержать, в небольших количествах, функциональные группы, например, группы amino, амидо, нитро, циано, гидроксила, кето, карбонила, карбоксила, сложного эфира, сульфидо и/или атомы галогена, при условии, что они не приводят к значительному ухудшению углеводородного характера упомянутых радикалов. Однако в одном предпочтительном варианте осуществления алкильные радикалы R^1 , R^3 и R^4 не содержат никаких основных функциональных групп, а в особенности ни одной группы, содержащей атом азота.

Особенно предпочтительные терполимеры включают, помимо этилена, предпочтительно от 3,5 до 17 мол %, в особенности от 5 до 15 мол.%, например от 3,5 до 15 мол.% или от 5 до 17 мол.% винилацетата и от 0,1 до 10 мол.%, в особенности от 0,2 до 5 мол.%, например от 0,1 до 5 мол.% или от 0,2 до 10 мол.% по меньшей мере одного длинно-цепочечного винилового сложного эфира, (мет)акрилового сложного эфира и/или алкена, где совокупный уровень содержания сомомера находится в диапазоне от 4 до 18 мол.%, предпочтительно от 7 до 15 мол.%, например от 4 до 17 мол.% или от 7 до 18 мол.%. В особенности предпочтительные термономеры в данном случае представляют собой винил-2-

этилгексаноат, винилнеонаноат и винилнеодеканоат. Еще более предпочтительные сополимеры включают, наряду с этиленом и 3,5-17,5 мол.% виниловых сложных эфиров, еще и 0,1-10 мол.% олефинов, таких как пропен, бутен, изобутен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен, норборнен и/или стирол.

Среднечисленная молекулярная масса предпочтительных этиленовых сополимеров i) согласно определению с использованием метода ГПХ по отношению к поли(стирольным) стандартам находится в диапазоне от 1000 до 100000 г/моль, более предпочтительно от 2500 до 50000 г/моль, а особенно от 5000 до 20000 г/моль, например, от 1000 до 50000 г/моль, от 1000 до 20000 г/моль, от 2500 до 100000 г/моль, от 2500 до 20000 г/моль, от 5000 до 100000 г/моль или от 5000 до 50000 г/моль. Значения MFI_{190} для особенно предпочтительных этиленовых сополимеров i) согласно измерению в соответствии с документом DIN 53735 при 190°C и приложенном усилии 2,16 кг находятся в диапазоне от 0,1 до 1200 г/10 мин, в частности от 1 до 900 г/10 мин, а особенно от 2 до 500 г/10 мин, например от 0,1 до 900 г/10 мин, от 0,1 до 500 г/10 мин, от 1 до 1200 г/10 мин, от 1 до 500 г/10 мин, от 2 до 1200 г/10 мин или от 2 до 900 г/10 мин. Степени разветвления согласно определению с использованием спектроскопии 1H ЯМР предпочтительно находятся в диапазоне от 1 до 9 $CH_3/100$ CH_2 -групп, в особенности от 2 до 6 $CH_3/100$ CH_2 -групп, которые не имеют своим происхождением сомономеры.

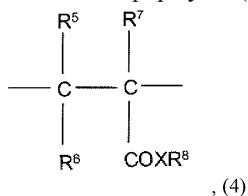
Предпочтение отдается использованию смесей из двух и более вышеупомянутых этиленовых сополимеров. Более предпочтительно полимеры, лежащие в основе смесей, различаются по меньшей мере одним свойством. Например, они могут включать различные сомономеры или характеризоваться различными уровнями содержания сомономеров, молекулярными массами и/или степенями разветвления.

Сополимеры i) получают с использованием известных способов (в этом отношении см., например, публикацию Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 5-е издание, том. А 21, стр. 305-413). Подходящие технологические процессы представляют собой полимеризацию в растворе, в суспензии, в газовой фазе и полимеризацию в массе при высоком давлении. Предпочтение отдается использованию полимеризации в массе при высоком давлении, которую проводят при давлениях в диапазоне от 50 до 400 МПа, предпочтительно от 100 до 300 МПа, и температурах в диапазоне от 50 до 350°C, предпочтительно от 100 до 300°C. Реакцию сомономеров инициируют с использованием инициаторов, которые образуют свободные радикалы (свободно-радикальные инициаторы роста цепи). Данный класс веществ включает, например, кислород, гидроперекиси, пероксиды и азосоединения, такие как гидроперекись кумола, трет-бутилгидроперекись, дилауроилпероксид, дибензоилпероксид, бис(2-этилгексил)пероксодикарбонат, трет-бутилпермалеинат, трет-бутилпербензоат, дикумилпероксид, трет-бутилкумилпероксид, ди(трет-бутил)пероксид, 2,2'-азобис(2-метилпропанонитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил). Инициаторы используются по отдельности или в виде смеси из двух и более веществ в количествах в диапазоне от 0,01 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,05 до 10 мас.%, например от 0,01 до 10 мас.%, в расчете на смесь из сомономеров.

Для заданного состава смеси сомономеров желательную молекулярную массу сополимеров i) устанавливают путем варьирования параметров реакции в виде давления и температуры, а там, где это уместно, посредством добавления модераторов. Подходящие модераторы, как было установлено, представляют собой водород, насыщенные и ненасыщенные углеводороды, например, пропан и пропен, альдегиды, например пропионовый альдегид, n-масляный альдегид и изомасляный альдегид, кетоны, например ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и циклогексанон, или спирты, например бутанол. В зависимости от желаемой вязкости модераторы используют в количествах, доходящих вплоть до 20 мас.%, предпочтительно в диапазоне от 0,05 до 10 мас.%, в расчете на смесь из сомономеров.

Полимеризацию в массе при высоком давлении проводят в периодическом или непрерывном режимах в известных реакторах высокого давления, например, автоклавах или трубчатых реакторах; трубчатые реакторы, как было установлено, особенно хорошо подходят для использования. В реакционной смеси могут присутствовать растворители, такие как алифатические, ароматические и/или алкилароматические углеводороды или смеси из углеводородов, например, толуол или ксилол, хотя особенно хорошо подходит, как было обнаружено, свободный от растворителя режим. В одном предпочтительном варианте осуществления полимеризации смесь сомономеров, инициатора и, в случае его использования, модератора подают в трубчатый реактор с использованием впускного отверстия в реактор или с использованием одного или нескольких боковых ответвлений. В данном случае потоки сомономеров могут характеризоваться различным составом (EP-B-0271738).

Подходящие гомо- или сополимеры C_{10} - C_{30} алкилсодержащих сложных эфиров и амидов этиленненасыщенных карбоновых кислот (ii) представляют собой, в частности, соответствующие соединения, содержащие повторяющиеся структурные элементы формулы (4):



где R^5 и R^6 независимо представляют собой атом водорода, фенил или группу формулы $COXR^9$,

R^7 представляет собой атом водорода, метил или группу формулы $-CH_2COXR^9$,

R^8 представляет собой C_{10} - C_{30} -алкильный или алкиленовый радикал, предпочтительно C_{12} - C_{26} -алкильный или алкиленовый радикал, например C_{10} - C_{26} -алкильный или алкиленовый радикал или C_{12} - C_{30} -алкильный или алкиленовый радикал,

R^9 представляет собой атом водорода или R^8 , и

X представляет собой O, NH или NR^8 ,

при условии, что эти повторяющиеся структурные элементарные звенья содержат по меньшей мере одно и самое большее два сложноэфирных и/или амидных элементарных звена, являющихся производными карбоновой кислоты, в одном структурном элементе.

Особенно подходящие гомо- и сополимеры представляют собой соответствующие соединения, в которых R^5 и R^6 представляют собой атомы водорода, X представляет собой O и R^7 представляет собой атом водорода или метил. Данные структурные элементарные звенья являются производными сложных эфиров этиленненасыщенных монокарбоновых кислот, например, акриловой кислоты, метакриловой кислоты или коричной кислоты.

Также особенно подходящими являются сополимеры, в которых один из R^5 и R^6 представляет собой атом водорода, а другой представляет собой группу формулы $COXR^9$, а R^7 представляет собой атом водорода, или в которых R^5 и R^6 представляют собой атомы водорода, а R^7 представляет собой группу формулы $-CH_2COXR^9$. Данные структурные элементарные звенья являются производными сложных моноэфиров, сложных диэфиров, моноамидов, диамидов и эфиромидов на основе сложных эфиров дикарбоновых кислот, например малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и итаконовой кислоты. Сложные моноэфиры и моноамиды дикарбоновых кислот могут быть получены, например, путем проведения неполной реакции дикарбоновой кислотой или ее ангидрида и амина и/или сложного эфира. Предпочтительные сложные моноэфиры и моноамиды образуются, например, в результате прохождения реакции дикарбоновой кислоты с 1 или 2 эквивалентами спирта или амина, что в результате приводит к получению свободных карбоксильных групп. Особенное предпочтение отдается сложным эфирам сополимеров малеиновой кислоты и фумаровой кислоты.

Спирты, подходящие для этерификации этиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, представляют собой соединения, содержащие от 10 до 50 атомов углерода, более предпочтительно соединения, содержащие от 12 до 30 атомов углерода, а особенно соединения, содержащие от 18 до 24 атомов углерода, например соединения, содержащие от 10 до 30 атомов углерода, содержащие от 10 до 24 атомов углерода, содержащие от 12 до 50 атомов углерода, содержащие от 12 до 24 атомов углерода, содержащие от 18 до 50 атомов углерода или содержащие от 18 до 30 атомов углерода.

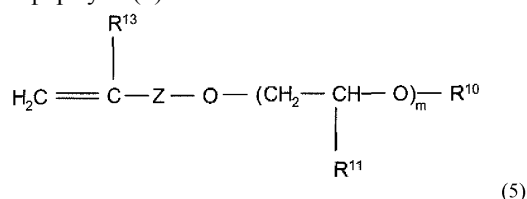
Они могут иметь природное или синтетическое происхождение. Алкильные радикалы в данном случае предпочтительно являются линейными или по меньшей мере в очень существенной степени линейными. Подходящие жирные спирты включают 1-деканол, 1-додеканол, 1-тридеканол, изотридеканол, 1-тетрадеканол, 1-гексадеканол, 1-октадеканол, эйкозанол, докозанол, тетракозанол, гексакозанол и встречающиеся в природе смеси, например, жирный спирт кокосового масла, жирный спирт твердого животного жира, жирный спирт гидрогенизированного твердого животного жира и бегениловый спирт. В одном предпочтительном варианте осуществления подходящими, как было установлено, являются смеси упомянутых линейных жирных спиртов и одного или нескольких разветвленных спиртов. Предпочтительные разветвленные спирты характеризуются количеством атомов углерода в пределах вышеупомянутого диапазона. Еще более предпочтительно они содержат алкильный радикал, содержащий от 6 до 20 атомов углерода в положении 2 по отношению к гидроксильной группе. Примерами предпочтительных разветвленных спиртов являются спирты Гербе, такие как 2-додецилгексадеканол, 2-октилдодеканол и 2-тетрадецилоктадеканол. Предпочтительно доля разветвленных спиртов в совокупном количестве спиртов находится в диапазоне от 1 до 50 мол.%, а особенно от 5 до 30 мол.%, например от 1 до 30 мол.% или от 5 до 50 мол.%.

Жирные амины, подходящие для амидирования этиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, представляют собой соответствующие соединения, содержащие от 10 до 30 атомов углерода, более предпочтительно соединения, содержащие от 12 до 26 атомов углерода, а особенно соединения, содержащие от 18 до 24 атомов углерода, например соединения, содержащие от 10 до 16 атомов углерода, содержащие от 10 до 24 атомов углерода, содержащие от 12 до 30 атомов углерода, содержащие от 12 до 24 атомов углерода, содержащие от 18 до 30 атомов углерода или содержащие от 18 до 26 атомов углерода. Они могут иметь природное или синтетическое происхождение. Алкильные радикалы в данном случае предпочтительно являются линейными или по меньшей мере в очень существенной степени линейными, подходящие жирные амины включают тетрадециламин, гексадециламин, октадециламин, бегениламин и олеиламин. Реакция сополимеров малеиновой кислоты и фумаровой кислоты и первичных аминов также может привести к получению циклических имидов, которые также подходят для использования в качестве присадок для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах в контексте данного изобретения.

Сополимеры компонента ii) могут содержать различные элементарные звенья формулы (4). В дополнение к этому, наряду со структурными элементами, описываемыми формулой (4), они могут включать дополнительные сомономеры, такие как виниловые сложные эфиры формулы (1), более коротко-цепочечные (мет)акриловые сложные эфиры формулы (2), алкилвиниловые простые эфиры формулы (3), и/или алкены. Предпочтительные виниловые сложные эфиры соответствуют определению, представленному в формуле (1). Особенное предпочтение отдается винилацетату. Предпочтительные алкены представляют собой α -олефины, то есть линейные олефины, содержащие концевую двойную связь, предпочтительно характеризующиеся длинами цепей от 3 до 50, более предпочтительно от 6 до 36, в частности от 10 до 30, а особенно от 18 до 24 атомов углерода, например, от 3 до 36, от 3 до 30, от 3 до 24, от 6 до 50, от 6 до 30, от 6 до 24, от 10 до 50, от 10 до 36, от 10 до 24, от 18 до 50, от 18 до 36 или от 18 до 30 атомов углерода. Примерами подходящих для использования α -олефинов являются пропен, 1-бутен, изобутен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 1-додецен, 1-тридецен, 1-тетрадецен, 1-пентадецен, 1-гексадецен, 1-гептадецен, 1-октадецен, 1-нонадецен, 1-эйкозен, 1-генэйкозен, 1-докозен, 1-тетракозен. Аналогичным образом подходят также доступные на коммерческих условиях фракции цепных молекул, например, C_{13-18} α -олефины, C_{12-16} α -олефины, C_{14-16} α -олефины, C_{14-18} α -олефины, C_{16-18} α -олефины, C_{16-20} α -олефины, C_{22-28} α -олефины, C_{30+} α -олефины.

Также особенно подходящими в качестве сомономеров в компоненте ii) являются этиленненасыщенные соединения, несущие гетероатомы, например, аллилполигликоли, бензилакрилат, гидроксиэтилакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксипропилакрилат, диметиламиноэтилакрилат, перфторалкилакрилат, и соответствующие сложные эфиры и амиды метакриловой кислоты, винилпиридин, винилпирролидон, акриловая кислота, метакриловая кислота, п-ацетоксистирил и винилметоксиацетат. Их доля в полимере предпочтительно составляет менее 20 мол.%, в особенности от 1 до 15 мол.%, например от 2 до 10 мол.%.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения аллилполигликоли, подходящие для использования в качестве сомономеров, могут содержать от 1 до 50 структурных этокси- или пропокси-звеньев и соответствуют формуле (5)



в которой R^{13} представляет собой атом водорода или метил,

Z представляет собой C_1 - C_3 -алкил,

R^{10} представляет собой атом водорода, C_1 - C_{30} -алкил, циклоалкил, арил или $-C(O)-R^{12}$,

R^{11} представляет собой атом водорода или C_1 - C_{20} -алкил,

R^{12} представляет собой C_1 - C_{30} -алкил, C_3 - C_{30} -алкенил, циклоалкил или арил, и m представляет собой число в диапазоне от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 30. Особенное предпочтение отдается сомономерам формулы 5, в которой R^{13} и R^{11} представляют собой атомы водорода, а R^{10} представляет собой атом водорода или C_1 - C_4 -алкильные группы.

Предпочтительные сополимеры ii) содержат по меньшей мере 10 мол.%, более предпочтительно от 20 до 95 мол.%, в частности от 30 до 80 мол.%, а особенно от 40 до 60 мол.%, например от 10 до 95 мол.%, от 10 до 80 мол.%, от 10 до 60 мол.%, от 20 до 80 мол.%, от 20 до 60 мол.%, от 30 до 95 мол.%, от 30 до 60 мол.%, от 40 до 95 мол.% или от 40 до 80 мол.% по меньшей мере одного структурного элементарного звена формулы (4). В одном конкретном варианте осуществления присадки для улучшения текучести при низких температурах ii) состоят из структурных элементарных звеньев формулы (4).

Предпочтительные гомо- или сополимеры C_{10} - C_{30} -алкилсодержащих сложных эфиров этиленненасыщенных карбоновых кислот ii) представляют собой, например, поли(алкилакрилаты), поли(алкилметакрилаты), сополимеры алкил(мет)акрилатов с винилпиридином, сополимеры алкил(мет)акрилатов с аллилполигликолями, этерифицированные с образованием сложных эфиров сополимеры алкил(мет)акрилатов с малеиновым ангидридом, сополимеры этерифицированных этиленненасыщенных дикарбоновых кислот, например диалкилмалеинатов или -фумаратов, с α -олефинами, сополимеры этерифицированных этиленненасыщенных дикарбоновых кислот, например, диалкилмалеинатов или -фумаратов, с ненасыщенными виниловыми сложными эфирами, например винилацетатом, а также сополимеры этерифицированных этиленненасыщенных дикарбоновых кислот, например диалкилмалеинатов или -фумаратов, со стирилом и полимеры, которые соответствующим образом несут амидные, а не сложноэфирные группы. В одном предпочтительном варианте осуществления сополимеры ii) по изобретению не содержат никаких основных сомономеров, а особенно ни одного основного мономера, содержащего атом азота.

Молекулярные массы или молярно-массовые распределения для предпочтительных сополимеров ii) характеризуются числом K (согласно измерению в соответствии с методикой Фикентчера в 5%-ном рас-

творе в толуоле) в диапазоне от 10 до 100, предпочтительно от 15 до 80. Средние молекулярные массы M_w предпочтительных сополимеров ii) согласно определению с использованием гелепроникающей хроматографии ГПХ по отношению к поли(стирольным) стандартам находятся в диапазоне от 5000 до 1000000, предпочтительно от 10000 до 300000, а особенно от 25000 до 100000. Да, например в диапазоне от 5000 до 300000, от 5000 до 100000, от 10000 до 1000000, от 10000 до 100000, от 25000 до 1000000 или от 25000 до 300000 Да.

Сополимеры ii) обычно получают (со)полимеризацией сложных эфиров и/или амидов этиленненасыщенных карбоновых кислот, особенно алкилакрилатов и/или алкилметакрилатов, необязательно с дополнительными сомономерами, с использованием общепринятых методов свободно-радикальной полимеризации.

Один подходящий способ получения присадок для улучшения текучести при низкой температуре ii) включает растворение мономеров в органическом растворителе и полимеризацию их в присутствии свободно-радикального инициатора роста цепи при температурах в диапазоне от 30 до 150°C. Подходящие растворители предпочтительно представляют собой ароматические углеводороды, например, толуол, ксилол, триметилбензол, диметилнафталин или смеси этих ароматических углеводородов. Применение находят также и доступные на коммерческих условиях смеси из ароматических углеводородов, например, лигроиновый растворитель или продукт Shellsol AB®. Также подходящими растворителями являются алифатические углеводороды. В качестве растворителей также находят применение и алкоксилированные алифатические спирты или их сложные эфиры, например, бутилгликоль, но предпочтительно в виде смесей с ароматическими углеводородами. В некоторых конкретных вариантах для получения присадок для улучшения текучести при низких температурах ii) также возможна полимеризация в отсутствие растворителя.

Используемые свободно-радикальные инициаторы обычно являются стандартными инициаторами, такими как азобисизобутиронитрил, сложные эфиры пероксикарбоновых кислот, например, трет-бутилперпивалинат и трет-бутилпер-2-этилгексаноат, или дибензоилпероксид.

Дополнительным путем получения присадок для улучшения текучести при низких температурах ii) является полимераналогичные этерифицирование с образованием сложных эфиров, переэтерифицирование с образованием сложных эфиров, амидирование или аминолиз уже заподимеризованных этиленненасыщенных карбоновых кислот, их сложных эфиров под действием коротко-цепочечных спиртов или их реакционно-способных эквивалентов, например ангидридов кислот, под действием жирных спиртов и/или жирных аминов, содержащих от 10 до 30 атомов углерода. Например, к получению присадок для улучшения текучести при низких температурах ii), подходящих для использования в изобретении, приводят переэтерифицирование поли(мет)акриловой кислоты под действием жирных спиртов или этерифицирование полимеров малеинового ангидрида и α -олефинов под действием жирных спиртов. В зависимости от условий проведения реакция между полимерами малеинового ангидрида и α -олефинами и первичными жирными аминами может обеспечить получение амидов или имидов. В одном предпочтительном варианте осуществления проводят реакцию между ангидридными элементарными звеньями и более чем одним, но менее чем двумя эквивалентами спирта, так чтобы получить на полимере свободные карбоксильные группы. Предпочтительные неполные сложные эфиры и неполные амиды характеризуются кислотными числами в диапазоне от 19 до 100 мг КОН/г, а особенно от 25 до 70 мг КОН/г, например, от 19 до 70 мг КОН/г или от 25 до 100 мг КОН/г.

Подходящие этиленовые сополимеры iii), привитые этиленненасыщенными сложными эфирами, представляют собой, например, соответствующие соединения, которые включают:

а) этиленовый сополимер, включающий наряду с этиленом от 4 до 20 мол.%, а предпочтительно от 6 до 18 мол.% по меньшей мере одного из винилового сложного эфира, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, алкилвинилового простого эфира и/или алкена, на который привит

б) гомо- или сополимер сложного эфира α , β -ненасыщенной карбоновой кислоты с C_6 - C_{30} -спиртом.

Особенное предпочтение отдается сополимерам этилена-винилового сложного эфира.

В общем случае этиленовый сополимер а), использованный в качестве основы для прививки, является одним из сополимеров, описанных в качестве присадок для улучшения текучести при низких температурах i). Этиленовые сополимеры, предпочтительные в качестве сополимера а) для прививки, представляют собой, в особенности, соответствующие соединения, которые включают, наряду с этиленом, от 7,5 до 15 мол.% винилацетата. В дополнение к этому предпочтительные этиленовые сополимеры а) характеризуются значениями MFI_{190} в диапазоне от 1 до 900 г/10 мин, а особенно от 2 до 500 г/10 мин, например от 1 до 500 г/10 мин или от 2 до 900 г/10 мин. В одном предпочтительном варианте осуществления использованные основы для прививки представляют собой смеси этиленовых сополимеров а), которые различаются по меньшей мере одним свойством, например присутствием сомономера, уровнем содержания сомономера, молекулярной массой и/или степенью разветвления.

(Со)полимеры б), привитые на этиленовые сополимеры а), предпочтительно содержат от 40 до 100 мас.%, а особенно от 50 до 90 мас.%, например от 40 до 90 мас.% или от 50 до 100 мас.%, одного или нескольких структурных элементарных звеньев, которые являются производными алкилакрилатов и/или

алкилметакрилатов. Предпочтительно по меньшей мере 10 мол.%, более предпочтительно от 20 до 100 мол.%, в частности от 30 до 90 мол.%, а особенно от 40 до 70 мол.%, например от 10 до 100 мол.%, от 10 до 90 мол.%, от 10 до 70 мол.%, от 20 до 90 мол.%, от 20 до 70 мол.%, от 30 до 100 мол.%, от 30 до 90 мол.%, от 40 до 100 мол.% или от 40 до 90 мол.%, прививаемых структурных элементарных звеньев содержат алкильные группы, содержащие по меньшей мере 12 атомов углерода. Особенно предпочтительные мономеры представляют собой алкил(мет)акрилаты, содержащие C_{16} - C_{36} -алкильные радикалы, в частности содержащие C_{18} - C_{30} -алкильные радикалы, а особенно содержащие C_{20} - C_{24} -алкильные радикалы, например содержащие C_{12} - C_{36} -алкильные радикалы, содержащие C_{12} - C_{30} -алкильные радикалы, содержащие C_{12} - C_{24} -алкильные радикалы, содержащие C_{16} - C_{30} -алкильные радикалы, содержащие C_{16} - C_{24} -алкильные радикалы, содержащие C_{18} - C_{36} -алкильные радикалы или содержащие C_{18} - C_{24} -алкильные радикалы.

Прививаемые полимеры б) необязательно содержат от 0 до 60 мас.%, предпочтительно от 10 до 50 мас.%, одного или нескольких дополнительных структурных элементарных звеньев, которые являются производными дополнительных этиленненасыщенных соединений. Подходящие дополнительные этиленненасыщенные соединения представляют собой, например, виниловые сложные эфиры карбоновых кислот, содержащих от 1 до 20 атомов углерода, α -олефины, содержащие от 6 до 40 атомов углерода, винилароматические соединения, дикарбоновые кислоты и их ангидриды и сложные эфиры, полученные при использовании C_{10} - C_{30} -жирных спиртов, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, а особенно этиленненасыщенные соединения, несущие гетероатомы, например бензилакрилат, гидроксиэтилакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксибутилакрилат, п-ацетоксистирол, винилметоксиацетат, диметиламиноэтилакрилат, перфторалкилакрилат, изомеры винилпиридина и их производные, N-винилпирролидон и (мет)акриламид и его производные, такие как N-алкил(мет)акриламиды, содержащие C_1 - C_{20} -алкильные радикалы. В качестве дополнительных этиленненасыщенных соединений также подходят аллилполигликоли формулы (5).

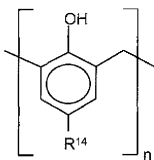
Привитые полимеры ii) обычно включают этиленовый сополимер а) и гомо- или сополимер сложного эфира α,β -ненасыщенной карбоновой кислоты с C_6 - C_{30} -спиртом б) при массовом соотношении в диапазоне от 1 : 10 до 10 : 1, предпочтительно от 1 : 8 до 5 : 1, а в особенности от 1 : 5 до 1 : 1, например от 1 : 10 до 5 : 1, от 1 : 10 до 1 : 1, от 1 : 8 до 10 : 1, от 1 : 8 до 1 : 1, от 1 : 5 до 10 : 1 или от 1 : 5 до 5 : 1.

Привитые сополимеры iii) получают с использованием известных способов. Например, привитые полимеры iii) получают смешиванием этиленового сополимера а) и сомономера или смеси сомономеров б), необязательно в присутствии органического растворителя и с добавлением свободно-радикального инициатора роста цепи.

Подходящие гомо- и сополимеры высших олефинов (iv) представляют собой полимеры α -олефинов, содержащих от 3 до 30 атомов углерода. Они могут быть непосредственными производными моноэтиленненасыщенных мономеров или могут быть получены опосредованно в результате гидрирования полимеров, которые являются производными полиненасыщенных мономеров, таких как изопрен или бутадиен. Предпочтительные сополимеры содержат структурные элементарные звенья, которые являются производными α -олефинов, содержащих от 3 до 24 атомов углерода, и характеризуются молекулярными массами вплоть до 120000 г/моль. Предпочтительные α -олефины представляют собой пропен, бутен, изобутен, н-гексен, изогексен, н-октен, изооктен, н-децен, изодецен. В дополнение к этому, данные полимеры также могут включать незначительные количества структурных элементарных звеньев, являющихся производными этилена. Данные сополимеры также могут включать маленькие количества, например до 10 мол.%, дополнительных сомономеров, например неконцевых олефинов или несопряженных олефинов. Особенное предпочтение отдается сополимерам этилена-пропилена. Также предпочтительными являются сополимеры различных олефинов, содержащих от 5 до 30 атомов углерода, например, сополи(гексен-децен). Они могут представлять собой либо статистические сополимеры, либо блок-сополимеры. Олефиновые гомо- и сополимеры могут быть получены известными методами, например, с использованием катализаторов Циглера или металлоценовых катализаторов.

Подходящие продукты конденсации (смолы) (v), полученные из фенолов, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, представляют собой, в особенности, такие полимеры, которые содержат структурные элементарные звенья, содержащие по меньшей мере одну фенольную ОН-группу, то есть ОН-группу, связанную непосредственно с ароматической системой, и по меньшей мере одну группу алкила, алкенила, алкилового простого эфира или алкилового сложного эфира, связанную с ароматической системой.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения присадки для улучшения текучести при низких температурах v) представляют собой олиго- или полимеры, содержащие повторяющиеся структурные элементарные звенья формулы (6):



(6)

в которой R^{14} представляет собой C_1 - C_{100} -алкил, C_2 - C_{100} -алкенил, от O - C_1 до O - C_{100} -алкил, от O - C_2 до O - C_{100} -алкенил, от $C(O)$ - O - C_1 - до $-C(O)$ - O - C_{100} -алкил, от $C(O)$ - O - C_2 - до $-C(O)$ - O - C_{100} -алкенил, от O - $C(O)$ - C_1 до O - $C(O)$ - C_{100} -алкил или от O - $C(O)$ - C_2 до O - $C(O)$ - C_{100} -алкенил, и n представляет собой число в диапазоне от 2 до 250.

Предпочтительно алкильные и алкенильные радикалы смол, полученных из алкилсодержащих фенолов и альдегидов и/или кетонов, содержат от 2 до 60, предпочтительно от 4 до 50, а особенно от 6 до 36, атомов углерода, например, от 2 до 50, от 2 до 36, от 4 до 60, от 4 до 36, от 6 до 60 или от 6 до 50 атомов углерода. Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными. В особенности предпочтительные алкильные радикалы, содержащие более 6 атомов углерода, предпочтительно имеют не более, чем одно ответвление на каждые 3 атома углерода, более предпочтительно не более, чем одно ответвление на каждые 4 атома углерода. В одном конкретном варианте осуществления они являются линейными. Примеры предпочтительных алкильных радикалов представляют собой n -, изо- и трет-бутильный, n - и изопентильный, n - и изогексильный, n - и изооктильный, n - и изононильный, n - и изододецильный, n - и изододецильный, тетрадецильный, гексадецильный, октадецильный, трипропенильный, тетрапропенильный, поли(пропенильный) и поли(изобутильный) радикалы, а также, в особенности, линейные алкильные радикалы, являющиеся производными доступных на коммерческих условиях материалов исходного сырья, например фракции α -олефиновых цепных молекул или жирные кислоты в пределах диапазона длин цепей, например C_{13-18} , C_{12-16} , C_{14-16} , C_{14-18} , C_{16-18} , C_{16-20} , C_{22-28} и C_{30+} .

Предпочтительно n представляет собой число в диапазоне от 3 до 100, более предпочтительно число в диапазоне от 5 до 50, а особенно число в диапазоне от 10 до 35, например число в диапазоне от 2 до 100, число в диапазоне от 2 до 50, число в диапазоне от 2 до 35, число в диапазоне от 3 до 250, число в диапазоне от 3 до 50, число в диапазоне от 3 до 35, число в диапазоне от 5 до 250, число в диапазоне от 5 до 100, число в диапазоне от 5 до 35, число в диапазоне от 10 до 250, число в диапазоне от 10 до 100 или число в диапазоне от 10 до 50.

Молекулярная масса присадок v) для улучшения текучести при низких температурах может варьироваться в широких пределах. Однако, необходимое условие пригодности для использования в соответствии с изобретением заключается в их растворимости в масле по меньшей мере в обусловленных областях применения концентрациях в диапазоне от 0,001 до 1 мас.%. Предпочтительно среднемассовая молекулярная масса M_w согласно измерению с использованием гельпроникающей хроматографии (ГПХ) по отношению к полистирольным стандартам в ТГФ находится в диапазоне от 800 до 50000 г/моль, более предпочтительно от 1500 до 30000 г/моль, а особенно от 2000 до 20000 г/моль, например от 800 до 30000 г/моль, от 800 до 20000 г/моль, от 1500 до 50000 г/моль, от 1500 до 30000 г/моль, от 2000 до 50000 г/моль или от 2000 до 30000 г/моль.

Альдегиды, подходящие для получения смол (v) из фенолов, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, представляют собой соответствующие соединения, содержащие от 1 до 12 атомов углерода, а предпочтительно соединения, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, например формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, масляный альдегид, 2-этилгексаналь, бензальдегид, глиоксальевую кислоту и их реакционно-способные эквиваленты, такие как формалин, параформальдегид и триоксан. Особенное предпочтение отдается формальдегиду.

Смолы (v), полученные из фенолов, содержащих алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, подходящие для использования в соответствии с изобретением, могут быть получены известными методами, например конденсацией соответствующих фенолов, содержащих алкильный радикал, и формальдегида, например от 0,5 до 1,5 моль, предпочтительно от 0,8 до 1,2 моль, формальдегида в расчете на один моль алкилфенола, например от 0,5 до 1,2 моль или от 0,8 до 1,5 моль формальдегида в расчете на один моль алкилфенола. Конденсация может быть осуществлена без использования растворителя, но предпочтительно ее осуществляют в присутствии инертного органического растворителя, характеризующегося нулевой или лишь частичной смешиваемостью с водой, такого как нефтепродукты, спирты, простые эфиры и тому подобное. Другие подходящие реакционные среды представляют собой растворители на основе сырья биологического происхождения, таких как метиловые сложные эфиры жирных кислот.

Конденсацию предпочтительно осуществляют в органическом несмешиваемом с водой растворителе II). Особенное предпочтение отдается в данном случае растворителям, которые могут образовывать азеотропы с водой. Используемые растворители, относящиеся к данному типу, представляют собой, в особенности, ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол, диэтилбензол и более высококипящие представленные на рынке смеси растворителей, такие как продукт Shellsol® AB и лигроиновый

растворитель. Конденсацию предпочтительно осуществляют при температуре в диапазоне от 70 до 200°C, например, от 90 до 160°C. Ее обычно катализируют с использованием от 0,05% до 5 мас.% оснований или предпочтительно кислот.

Предпочтительные продукты конденсации v) являются производными фенолов, содержащих алкильные радикалы и характеризующихся наличием одного или двух алкильных радикалов в орто- и/или пара-положении по отношению к ОН-группе. В особенности предпочтительные исходные материалы представляют собой фенолы, содержащие алкильные радикалы и содержащие по меньшей мере два атома водорода, способных конденсироваться с альдегидами, в ароматической системе, а особенно монозамещенные фенолы, где алкильный радикал связан в пара-положении. Алкильные радикалы в продуктах конденсации по изобретению, являющихся производными фенолов, содержащих алкильные радикалы, и альдегидов, могут быть идентичными или различными. Они могут быть насыщенными или ненасыщенными, предпочтительно они являются насыщенными.

В одном предпочтительном варианте осуществления продукты (v) конденсации фенолов, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов представляют собой алкилфенолоальдегидные смолы. Алкилфенолоальдегидные смолы, в принципе, известны и описываются, например, в публикации Römpp Chemie Lexikon [Römpp's Chemical Lexicon], 9-е издание, Thieme Verlag 1988-92, том 4, стр. 3351 ff. Особенно подходящие алкилфенолоальдегидные смолы v) являются производными алкилфенолов, содержащих линейные алкильные радикалы, характеризующиеся диапазоном длин цепей C₂₀-C₃₆. Кроме того, особенно предпочтительные алкилфенолоальдегидные смолы v) являются производными алкилфенолов, содержащих разветвленные алкильные радикалы, содержащие 8 и 9 атомов углерода.

В одном предпочтительном варианте осуществления концевые группы цепей продуктов конденсации, полученных из фенолов, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, модифицируют после или во время конденсации, например посредством проведения конденсации в присутствии ненасыщенных жирных кислот или производных жирных кислот или посредством проведения последующей реакции с амином в присутствии дополнительного фенола, содержащего по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегида по образцу реакции Манниха.

Различные присадки (i)-(v) для улучшения текучести при низких температурах от могут быть использованы индивидуально или в форме смеси различных присадок для улучшения текучести при низких температурах из одной или нескольких групп. В случае использования нескольких присадок для улучшения текучести из одной группы компоненты будут различаться по меньшей мере по одному признаку, например, по молекулярной массе, уровню содержания сомомера или типу сомомеров. В случае использования присадок для улучшения текучести из множества групп компоненты могут быть выбраны, например, из групп (i) и (ii), (i) и (iii), (i) и (iv), (i) и (v), (ii) и (iii), (ii) и (iv), (ii) и (v), (iii) и (iv), (iii) и (v) или (iv) и (v). В случае смесей отдельные компоненты обычно используют в долях в диапазоне от 5 до 95 мас.%, например от 20 до 90 мас.%, в расчете на совокупное количество использованной присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах.

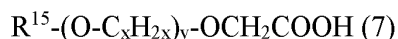
Предпочтительно дисперсии по изобретению содержат от 5 до 60 мас.% по меньшей мере одной присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах, например от 10 до 50 мас.%, а особенно от 15 до 40 мас.%, например от 5 до 50 мас.%, от 5 до 40 мас.%, от 10 до 60 мас.%, от 10 до 40 мас.%, от 15 до 60 мас.% или от 15 до 50 мас.%.

Было установлено, что для увеличения эффективности зачастую полезно разбавление присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах в несмешиваемом с водой органическом растворителе (II). Присадка (I) для улучшения текучести при низких температурах и несмешиваемый с водой органический растворитель (II) предпочтительно используются в данном случае при массовом соотношении (I) к (II) в диапазоне от 1:5 до 5:1, предпочтительно от 1:3 до 3:1, а особенно от 1:2 до 2:1, например, от 1:5 до 3:1, от 1:5 до 2:1, от 1:3 до 5:1, от 1:3 до 2:1 или от 1:2 до 5:1 или от 1:2 до 3:1. Доля несмешиваемого с водой органического растворителя (II) в дисперсиях по изобретению предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 50 мас.%, в частности от 8 до 40 мас.%, особенно от 10 до 30 мас.%, например от 5 до 40 мас.%, от 5 до 30 мас.%, от 8 до 50 мас.%, от 8 до 30 мас.%, от 10 до 50 мас.% или от 10 до 40 мас.%.

Особенности подходящие несмешиваемые с водой растворители (II), как было установлено, представляют собой алифатические, ароматические и алкилароматические углеводороды и их смеси. В данных растворителях присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах, подходящие для использования в изобретении, являются растворимыми по меньшей мере в степени 20 мас.%, а зачастую даже полностью, при температурах, составляющих более 50°C. Предпочтительные растворители не содержат никаких полярных групп в молекуле. Предпочтительные растворители характеризуются температурами кипения, которые позволяют сохранить минимальный уровень сложности аппаратуры при температуре, составляющей 60°C и более, для получения дисперсий по изобретению, что означает, что они должны характеризоваться температурами кипения, составляющими по меньшей мере 60°C, а предпочтительно в диапазоне от 80 до 200°C, в стандартных условиях. Примерами подходящих растворителей являются: декан, толуол, ксилол, диэтилбензол, нафталин, тетралин, декалин и представленные на рынке смеси растворителей, такие как продукты Shellsol®, Exxsol®, Isopar® и Solvesso®, лигроиновый раство-

ритель и/или керосин. В одном предпочтительном варианте осуществления несмешиваемые с водой растворители содержат по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно от 20% до 100 мас.%, а особенно от 30% до 90 мас.%, например от 10% до 100 мас.%, от 10% до 90 мас.%, от 20% до 90 мас.% или от 30% до 100 мас.%, ароматических составных частей. Данные растворители также могут быть использованы для получения присадок для улучшения текучести при низких температурах по изобретению.

Термин "эфиркарбоновые кислоты на основе простых эфиров и их соли (IIIi)" понимается как обозначение органических карбоновых кислот и их солей, которые, наряду с карбоксильной функциональностью содержат один или несколько мостиков в виде связей простого эфира. Эфиркарбоновые кислоты на основе простых эфиров, предпочтительные для получения диспергатора III), соответствуют общей формуле (7):

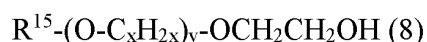


в которой R^{15} представляет собой линейную или разветвленную алкильную или алкенильную группу, содержащую от 4 до 24 атомов углерода, алкиларильную группу, где алкильный радикал содержит от 1 до 24 атомов углерода, или арильную группу, x представляет собой число 2 и/или 3, и y представляет собой число в диапазоне от 0 до 20.

Предпочтительные алкильные радикалы R^{15} содержат от 6 до 20 атомов углерода, а особенно от 8 до 18 атомов углерода, например, от 4 до 20 атомов углерода, от 4 до 18 атомов углерода, от 6 до 24 атомов углерода, от 6 до 18 атомов углерода, от 8 до 14 атомов углерода или от 8 до 20 атомов углерода. Примерами особенно предпочтительных алкильных радикалов являются нонильный, изононильный, децильный, изодецильный, тридецильный, изотридецильный, гексадецильный и октадецильный радикалы. Предпочтительные арильные радикалы R^{15} содержат от 6 до 12 атомов углерода и 1 или две кольцевые системы, например, как в случае фенильного радикала. В предпочтительных алкиларильных группах R^{15} арильные группы являются моно- или бициклическими и содержат от 6 до 12 атомов углерода. Алкиларильные группы R^{15} содержат по меньшей мере один линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от 1 до 24 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 4 до 20 атомов углерода, а особенно содержащий от 6 до 18 атомов углерода, например, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, содержащий от 1 до 18 атомов углерода, содержащий от 4 до 24 атомов углерода, содержащий от 4 до 18 атомов углерода, содержащий от 6 до 24 атомов углерода или содержащий от 6 до 20 атомов углерода.

Технологические процессы получения эфиркарбоновых кислот на основе простых эфиров формулы (7) знакомы специалистам в данной области техники. Стандартные способы получения представляют собой, например, алкилирование этоксилатов или пропоксилатов спиртов, а особенно этоксилатов или пропоксилатов жирных спиртов, под действием производных хлоруксусной кислоты, например, хлоруксусной кислоты (синтез простых эфиров Вильямсона), и окисление вышеупомянутых исходных материалов под действием различных окислителей (атмосферного кислорода, гипохлорита, хлорита) в условиях катализа с использованием различных катализаторов.

Первый метод получения эфиркарбоновых кислот на основе простых эфиров формулы (7) заключается в алкилировании алкоксилированных жирных спиртов в рамках синтеза Вильямсона. Для этого сначала проводят реакцию жирного спирта формулы $R^{15}-OH$ с использованием некаталитических количеств щелочи (NaOH, KOH, алкоксидов с более 5 мол.%) с алкиленоксидами, предпочтительно с этиленоксидом и/или пропиленоксидом, для получения полиалкоксиспирта или алкоксилата жирного спирта общей формулы (8):



в которой R^{15} , x и y соответствуют представленному выше определению. Получающиеся в результате реакционные смеси, которые состоят из смеси этоксилированных спиртов и алкоксидов различных простых эфиров полиалкиленгликолей, затем превращают в соответствующее производное эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира в рамках синтеза Вильямсона под действием производного хлоруксусной кислоты, например, хлорацетата натрия. Во множестве случаев было установлено, что для получения эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира полезно использовать этоксилаты жирных спиртов, характеризующиеся распределением в узком диапазоне, которые характеризуются выгодным профилем свойств, а особенно лучшей растворимостью.

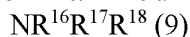
В одном дополнительном методе эфиркарбоновые кислоты на основе простых эфиров формулы (7), например соответствующие документу EP 0304763, могут быть получены окислением полиалкоксиспиртов или алкоксилатов жирных спиртов формулы (8) в жидкой, особенно водной щелочной, фазе под действием кислорода или кислородсодержащих газов в присутствии эффективных количеств катализатора, полученного из драгоценных металлов переходной группы VIII периодической таблицы или соединений данных драгоценных металлов, и необязательно системы катализатор/активатор.

В соответствии с изобретением эфиркарбоновые кислоты на основе простых эфиров используются в форме солей (IIIi). Они предпочтительно являются солями щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и аммония. Они могут быть получены реакцией между эфиркарбоновыми кислотами на основе простых эфиров формулы (7) и основаниями щелочных металлов и щелочноземельных металлов или аминами. Предпочтительные соли щелочных металлов и щелочноземельных металлов представляют со-

бой гидроксиды и карбонаты, например, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃ и MgCO₃. Предпочтительные соли аммония являются производными аммиака и первичных, вторичных и третичных аминов.

Первичные, вторичные и третичные амины, предпочтительные для получения солей (III), предпочтительных в соответствии с изобретением, содержат по меньшей мере один C₁-C₁₀-алкильный радикал, например, метальный, этильный, пропильный, бутильный, пентильный, гексильный или октаильный радикал. Алкильные радикалы, содержащие 3 и более атома углерода, могут быть линейными или разветвленными.

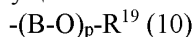
Первичные, вторичные и третичные амины, особенно предпочтительные для получения солей (III), предпочтительных в соответствии с изобретением, содержат по меньшей мере один алкильный радикал, замещенный гидроксильной группой. Предпочтительные амины соответствуют формуле (9):



в которой R¹⁶ представляет собой углеводородный радикал, содержащий по меньшей мере одну гидроксильную группу и содержащий от 1 до 10 атомов углерода, и R¹⁷, R¹⁸ независимо представляют собой атомы водорода, необязательно замещенный углеводородный радикал, содержащий от 1 до 50 атомов углерода, а особенно C₁-C₂₀-алкил, C₃-C₂₀-алкенил, C₆-C₂₀-арил или R¹⁶.

R¹⁶ предпочтительно представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий по меньшей мере одну гидроксильную группу. R¹⁶ может содержать одну или несколько, например две, три и более, гидроксильные группы. В случае R¹⁷ и/или R¹⁸ также принимают значение R¹⁶ предпочтительно будет отдаваться аминам формулы (9), которые содержат в совокупности, самое большее, 5, а особенно 1, 2 или 3, гидроксильные группы.

В одном предпочтительном варианте осуществления R¹⁶ представляет собой группу формулы (10):



в которой В представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода, предпочтительно содержащий 2 или 3 атома углерода, р представляет собой число в диапазоне от 1 до 50, R¹⁹ представляет собой атом водорода, углеводородный радикал, содержащий от 1 до 50 атомов углерода, особенно C₁-C₂₀-алкил, C₂-C₂₀-алкенил, C₆-C₂₀-арил или -B-NH₂.

Более предпочтительно В представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 5 атомов углерода, а особенно группу формулы -CH₂-CH₂- и/или -CH(CH₃)-CH₂-.

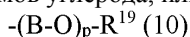
Предпочтительно р представляет собой число в диапазоне от 2 до 20, а особенно число в диапазоне от 3 до 10, например, число в диапазоне от 2 до 10 или от 3 до 20. В одном еще более предпочтительном варианте осуществления р составляет 1 или 2. Алкоксипепти при р≥3, а особенности при р≥5, могут быть блок-полимерной цепью, содержащей чередующиеся блоки из различных элементарных алкоксизвеньев, предпочтительно элементарных этокси- и пропоксизвеньев. Более предпочтительно -(B-O)_р представляет собой гомополимер.

Особенно подходящими являются алканолламины, в которых R¹⁶ и R¹⁷ независимо представляют собой группу формулы -(B-O)_р-H, а R¹⁸ представляет собой H, в которых определения В и р в R¹⁶ и R¹⁷ могут быть идентичными или различными. Более конкретно определения R¹⁶ и R¹⁷ в данном случае являются одинаковыми.

В одном еще более предпочтительном варианте осуществления R¹⁶, R¹⁷ и R¹⁸ независимо представляют собой группу формулы -(B-O)_р-H, в которой определения В и р в R¹⁶, R¹⁷ и R¹⁸ могут быть идентичными или различными. Более конкретно определения R¹⁶, R¹⁷ и R¹⁸ в данном случае являются одинаковыми.

Примерами подходящих алкиламинов являются метиламин, этиламин, пропиламин, n-бутиламин, трет-бутиламин, диметиламин, диэтиламин, дипропиламин, метилэтиламин, триметиламин и триэтиламин. Примерами подходящих алканолламинов являются аминоэтанол, 3-амино-1-пропанол, изопропанолламин, N-бутилдиэтанолламин, N,N-диэтиламиноэтанол, N,N-диметилизопропанолламин, 2-(2-аминоэтокси)этанол, 2-амино-2-метил-1-пропанол, 3-амино-2,2-диметил-1-пропанол, 2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диол, диэтанолламин, дипропанолламин, диизопропанолламин, ди(диэтиленгликоль)амин, N-бутилдиэтанолламин, триэтанолламин, трипропанолламин, три(изопропанол)амин, трис(2-гидроксипропиламин), аминоэтилэтанолламин и поли(эфир)амины на основе простых эфиров, такие как поли(этиленгликоль)амин и поли(пропиленгликоль)амин, при этом каждый из них содержит от 4 до 50 алкиленоксидных элементарных звеньев.

Дополнительные соединения, подходящие для использования в качестве аминов по изобретению, являются гетероциклическими соединениями, содержащими цикл, который содержит от 5 до 7 членов кольца и содержит не только атом азота, но также и атом кислорода, и который несет на атоме азота алкильный радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или группу формулы (10):



в которой В представляет собой алкиленовый радикал, содержащий 2 или 3 атома углерода, и р составляет 1 или 2, и

R¹⁹ представляет собой атом водорода или группу формулы -B-NH₂.

Например, для получения дисперсий по изобретению успешно использовали морфолин и его N-

алкоксиалкильные производные, например 2-(2-морфолин-4-илэтокси)этанол и 2-(2-морфолин-4-илэтокси)этиламин.

Соли (IIIi) эфиркарбоновых кислот на основе простых эфиров могут быть получены реакцией между эфиркарбоновой кислотой на основе простого эфира и подходящей основной солью щелочного металла или щелочноземельного металла, или амином. Эфиркарбоновые соли (IIIi) на основе простых эфиров могут быть получены в данном случае на предшествующей стадии реакции или предпочтительно в результате добавления эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и основания к дисперсионной смеси. Для этого основную соль щелочного металла или щелочноземельного металла и эфиркарбоновую кислоту на основе простого эфира предпочтительно используют в эквимольных количествах, то есть при молярном соотношении в диапазоне от 1,2:1 до 1:1,2 моль/моль, более предпочтительно 1,1:1,1 моль/моль, а особенно 1:1 моль/моль. Исходя из уровня содержания кислотных групп, с одной стороны, и амино-групп, с другой стороны, амин и эфиркарбоновую кислоту на основе простого эфира предпочтительно используют при молярном соотношении в диапазоне от 10:1 до 1:10, предпочтительно от 5:1 до 1:5, в особенности от 1:2 до 2:1, например при соотношении в диапазоне от 1,2:1 до 1:1,2. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления амин и эфиркарбоновую кислоту на основе простого эфира, исходя из уровня содержания кислотных групп, с одной стороны, и амино-групп, с другой стороны, используют в эквимольных количествах.

В одном еще более предпочтительном варианте осуществления основную соль щелочного металла или щелочноземельного металла или амин используют в таком количестве, чтобы дисперсия по изобретению, получаемая при их использовании, характеризовалась значением pH более 6,0, предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 12,0, более предпочтительно от 7,0 до 11,0, а особенно от 7,2 до 10,0, например более 6,5, более 7,0, более 7,2, в диапазоне от 6,0 до 12,0, от 6,0 до 11,0, от 6,0 до 10,0, от 7,0 до 12,0, от 7,0 до 10,0, от 7,2 до 12,0 или от 7,2 до 11,0.

Для более простого обращения с эфиркарбоновыми солями (IIIi) на основе простых эфиров, как было установлено, подходят более высокоплавкие соли в форме раствора или дисперсии в воде и/или смешиваемом с водой растворителе (V) и/или в смеси с неионным поверхностно-активным веществом (IIIii).

Неионные поверхностно-активные вещества (IIIii), предпочтительные для использования в качестве диспергаторов, содержат неполярный и полярный молекулярные фрагменты, где полярный фрагмент не содержит никаких диссоциируемых функциональных групп и поэтому не разделяется на ионы в воде. Неполярный фрагмент предпочтительно имеет в своей основе жирный спирт, жирную кислоту или алкилфенол; полярные группы предпочтительно являются гидроксильной группой и группой простого эфира.

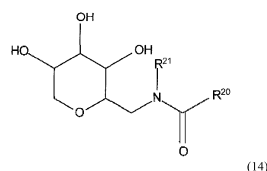
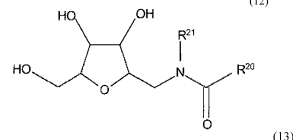
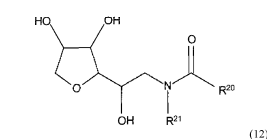
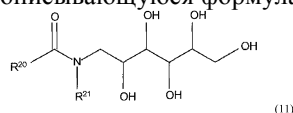
Предпочтительные неионные поверхностно-активные вещества (IIIii) представляют собой, например, от 10 до 80-кратно, предпочтительно от 20 до 50-кратно, этоксилированные C₈-C₂₀-алканола, C₈-C₁₂-алкилфенолы, C₈-C₂₀ жирные кислоты и амиды C₈-C₂₀ жирных кислот. Дополнительными подходящими примерами неионных поверхностно-активных веществ являются поли(алкиленоксиды) в форме блок-сополимеров различных алкиленоксидов, таких как этиленоксид и пропиленоксид, и неполные сложные эфиры и амиды полиолов или алканоламинов, полученные при использовании жирных кислот, например, алкилполигликозиды и N-ацилированные N-алкилглюкамиды.

Некоторые конкретные вещества, которые обычно характеризуются как неионные поверхностно-активные вещества, могут демонстрировать структурное подобие с некоторыми конкретными органическими смешиваемыми с водой растворителями (V), которые подходят для использования в соответствии с изобретением. В случае необходимости проведения различия между данными компонентами вещество может быть классифицировано как неионное поверхностно-активное вещество для целей данного изобретения, если оно имеет свойства неионного поверхностно-активного вещества (например, активность на поверхности раздела фаз) находится в твердом состоянии при комнатной температуре, предпочтительно при 30°C, а особенно при 40°C. Вещества, которые являются жидкими при данных температурах, особенно при комнатной и более низкой температуре, могут быть классифицированы как составная часть органического смешиваемого с водой растворителя (V).

Особенно предпочтительные неполные сложные эфиры полиолов включают в себя жирнокислотные сложные эфиры полиолов, содержащие три и более, в частности от 3 до 12, особенно от 4 до 6, гидроксильных групп, например, полиолов, содержащих более четырех гидроксильных групп, содержащих от 3 до 6 гидроксильных групп или от 4 до 12 гидроксильных групп. Примерами особенно предпочтительных полиолов являются глицерин, полиглицерин, характеризующийся уровнем олигомеризации в диапазоне от 2 до 10, а особенно от 2 до 5, и сахара, например, сорбитан и продукты реакции между ним и от 1 до 20 моль по меньшей мере одного алкиленоксида в расчете на одну OH-группу. Предпочтительные алкиленоксиды содержат от 2 до 6 атомов углерода, например, как в случае этиленоксида, пропиленоксида и их смесей. Полиолы, содержащие 5 и более атомов углерода, могут иметь открыто-цепную или циклическую форму, например, форму фуранозы или пиранозы. Термин "неполные сложные эфиры" понимается как обозначение сложных эфиров полиола, полученных при использовании жирной кислоты, в которых по меньшей мере одна гидроксильная группа полиола была этерифицирована под действием жирной кислоты с образованием сложного эфира, а по меньшей мере одна гидроксильная группа являет-

ся свободной. Жирные кислоты, предпочтительно используемые для получения неполных сложных эфиров, соответствуют формуле $R^{20}-COOH$, где R^{20} представляет собой алифатический углеводородный радикал, содержащий от 5 до 29 атомов углерода, и предпочтительно имеют определение, приведенное ниже. Примерами подходящих неполных сложных эфиров полиолов для использования в качестве неионных поверхностно-активных веществ (IIIi) являются глицериновый сложный моноэфир жирных кислот кокосового масла, глицеринмоностеарат, глицеринмоноолеинат, глицериндиолеинат, сорбитанмонолауринат, сорбитанмонопальмитат, сорбитанмоностеарат, сорбитанмоноолеинат, сорбитансесквиолеинат, сорбитандиолеинат и их смеси.

Особенно предпочтительные N-ацилированные N-алкилглюкамиды включают соединения, содержащие открыто-цепную головную группу формулы (11), а также соответствующие соединения, содержащие циклическую головную группу, описываемую формулами (12)-(14).



в которых R^{20} представляет собой алифатический углеводородный радикал, содержащий от 5 до 29 атомов углерода, и R^{21} представляет собой алифатический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метил.

В одном предпочтительном варианте осуществления R^{20} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкильный радикал. Данные радикалы предпочтительно являются линейными или разветвленными. Еще более предпочтительно R^{20} содержит от 6 до 23 атомов углерода, а особенно от 7 до 19 атомов углерода, например, от 5 до 23 атомов углерода, от 5 до 19 атомов углерода, от 6 до 29 атомов углерода, от 6 до 19 атомов углерода, от 7 до 29 атомов углерода или от 7 до 23 атомов углерода. Примерами предпочтительных радикалов R^{20} являются н-октильные, изооктильные, н-нонильные, изононильные, н-децильные, изодецильные, додецильные, изотридецильные, алкильный твердого животного жира и олеильный радикал и их смеси.

В одном еще более предпочтительном варианте осуществления R^{21} представляет собой C_1 или C_2 радикал, а особенно метил.

Неионные поверхностно-активные вещества (IIIi) характеризуются значениями ГЛБ, составляющими (в соответствии с методикой Гриффина) более 7, в частности от 8 до 20, а особенно от 10 до 18, например, более 8, более 10, от 7 до 20, от 7 до 18, от 8 до 18 или от 10 до 20. Предпочтительные неионные поверхностно-активные вещества промотируют образование эмульсий "масло-в-воде" ("масло/вода"). Метод Гриффина был опубликован в публикации J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 1949, 311-326.

Эфиркарбоновые соли (IIIi) на основе простых эфиров и неионные поверхностно-активные вещества (IIIi) могут быть использованы как таковые или в комбинации с дополнительными эмульгаторами (совместными эмульгаторами) (VI). Например, в одном предпочтительном варианте осуществления их используют в комбинации с анионными, катионными и/или цвиттер-ионными совместными эмульгаторами (VI).

Анионные совместные эмульгаторы содержат липофильный радикал и полярную головную группу, которая содержит анионную группу, например карбоксилатную, сульфонатную или феноксидную группу. Типичные анионные совместные эмульгаторы включают, например, жирнокислотные соли жирных кислот, содержащих предпочтительно линейный насыщенный или ненасыщенный углеводородный радикал, содержащий от 8 до 24 атомов углерода. Предпочтительными солями являются соли щелочных металлов, щелочноземельных металлов и аммония, например пальмитат натрия, олеинат калия, стеарат аммония, диэтаноламмониевая соль жирных кислот твердого животного жира и триэтаноламмониевая соль жирных кислот кокосового масла. Дополнительные подходящие анионные совместные эмульгаторы представляют собой полимерные анионные поверхностно-активные вещества, например на основе ней-

трализованных сополимеров алкил(мет)акрилатов и (мет)акриловой кислоты и нейтрализованных неполных сложных эфиров сополимеров стирола-малеиновой кислоты. Также подходящими в качестве совместных эмульгаторов (VI) являются алкил-, арил- и алкиларилсульфонаты, -сульфаты алкоксилированных жирных спиртов и алкилфенолов и сульфосукцинаты, а особенно их соли щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и аммония.

В одном предпочтительном варианте осуществления использованные анионные совместные эмульгаторы представляют собой алканоламмониевые соли полициклических карбоновых кислот. Особенное предпочтение отдается соответствующим соединениям, которые могут быть получены нейтрализацией по меньшей мере одной полициклической карбоновой кислоты под действием по меньшей мере одного алканоламина. Предпочтительными алканоламинами являются алканоламины формулы (9), которые также были упомянуты для получения аммониевых солей (IIIi) эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира. Предпочтительные полициклические карбоновые кислоты являются производными полициклических углеводородов, содержащих по меньшей мере два пяти- и/или шестичленных кольца, связанных друг с другом с использованием двух предпочтительно вицинальных атома углерода. Примерами предпочтительных полициклических карбоновых кислот являются кислоты на основе природных смол, например абиетиновая кислота, дигидроабиетиновая кислота, тетрагидроабиетиновая кислота, дегидроабиетиновая кислота, неоабиетиновая кислота, пимаровая кислота, левопимаровая кислота и палюстровая кислота и их производные и смеси. Также подходящими в качестве полициклических карбоновых кислот являются смеси из конденсированных и алкилированных циклопентан- и циклогексанкарбоновых кислот (нафтеновых кислот), которые были экстрагированы из нефтепродуктов.

Катионные совместные эмульгаторы содержат липофильный радикал и полярную головную группу, которая содержит катионную группу. Типичные катионные совместные эмульгаторы представляют собой соли длинно-цепочечных первичных, вторичных или третичных аминов природного или синтетического происхождения. Также подходящими в качестве катионных совместных эмульгаторов являются и четвертичные аммониевые соли, например тетраалкиламмониевые соли и имидазолиниевые соли, являющиеся производными твердого животного жира.

Термин "цвиттер-ионные совместные эмульгаторы" понимается как обозначение амфифильных соединений, где полярная головная группа содержит как анионный центр, так и катионный центр, которые соединяются друг с другом посредством ковалентных связей. Типичные цвиттер-ионные совместные эмульгаторы включают, например, N-алкил-N-оксиды, N-алкилбетаины и N-алкилсульфобетаины.

Диспергатор (III), содержащий эфиркарбоновую соль (IIIi) на основе простого эфира, неионное поверхностно-активное вещество (IIIii) и необязательно дополнительные совместные эмульгаторы, добавляют к дисперсиям по изобретению в совокупном количестве в диапазоне от 0,5 до 12 мас.%, более предпочтительно от 1 до 8 мас.%, а особенно от 2 до 5 мас.%, например от 0,5 до 8 мас.%, от 0,5 до 5 мас.%, от 1 до 10 мас.%, от 1 до 5 мас.%, от 2 до 10 мас.% или от 2 до 8 мас.%, в расчете в каждом случае на совокупное количество дисперсии.

Диспергатор (III) содержит от 5 до 95 мас.%, предпочтительно от 20 до 80 мас.%, а особенно от 30 до 70 мас.%, например от 5 до 80 мас.%, от 5 до 70 мас.%, от 20 до 95 мас.%, от 20 до 70 мас.%, от 30 до 95 мас.% или от 30 до 80 мас.%, эфиркарбоновой соли (IIIi) на основе простого эфира. В дополнение к этому, он содержит от 95 до 5 мас.%, предпочтительно от 80 до 20 мас.%, а особенно от 70 до 30 мас.%, например от 95 до 20 мас.%, от 95 до 30 мас.%, от 80 до 5 мас.%, от 80 до 30 мас.%, от 70 до 5 мас.% или от 20 до 80 мас.%, неионного поверхностно-активного вещества (IIIii). Предпочтительно массовое соотношение эфиркарбоновой соли (IIIi) на основе простого эфира и неионного поверхностно-активного вещества (IIIii) находится в диапазоне от 1:10 до 10:1, а особенно от 1:8 до 8:1, например от 1:10 до 8:1, от 8:1 до 1:10 или от 8:1 до 1:10.

Совместные эмульгаторы (VI), в случае присутствия таковых, предпочтительно добавляют в массовом соотношении в диапазоне от 1:20 до 2:1, особенно от 1:10 до 1:1, например от 1:5 до 1:2, в расчете на массу эфиркарбоновой соли (IIIi) на основе простого эфира и неионного поверхностно-активного вещества (IIIii). В одном предпочтительном варианте осуществления количества эфиркарбоновой соли (IIIi) на основе простого эфира, неионного поверхностно-активного вещества (IIIii) и совместного эмульгатора (VI) в сумме дают 100% состава диспергатора (III). В одном конкретном варианте осуществления количества эфиркарбоновой соли (IIIi) на основе простого эфира и неионного поверхностно-активного вещества (IIIii) в сумме дают 100% состава диспергатора (III).

Подходящими смешиваемыми с водой растворителями (V) предпочтительно являются те, которые характеризуются высокой полярностью, а особенно те, которые характеризуются диэлектрической постоянной (относительной диэлектрической проницаемостью ϵ'), согласно измерению при комнатной температуре и 2450 МГц, по меньшей мере 3, а в особенности по меньшей мере 10. Обычно растворители, относящиеся к данному типу, содержат от 10 до 80 мас.% гетероатомов, таких как атомы азота и/или кислорода. Особенное предпочтение отдается кислородсодержащим растворителям. Термин "относительная диэлектрическая проницаемость ϵ' растворителя" описывает отношение его диэлектрической проницаемости ϵ к диэлектрической проницаемости ϵ_0 вакуума ($\epsilon' = \epsilon/\epsilon_0$). Диэлектрические постоянные

множества растворителей табулированы, например, в публикациях Brittany L. Hayes, *Microwave Synthesis*, CEM Publishing 2002, стр. 35 и Arthur von Hippel (ред.): *Dielectric Materials and Applications*. Technology Press, Boston MA et al. 1954 (второе издание, Artech House, Boston MA 1995, стр. 362-367).

В смешиваемых с водой растворителях (V) и их смесях с водой присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах, подходящие для использования в соответствии с изобретением, являются по существу нерастворимыми по меньшей мере при комнатной температуре, а зачастую также и при температурах вплоть до 40°C и в некоторых случаях вплоть до 50°C, что означает, что данные растворители предпочтительно растворяют полимеры (I) при комнатной температуре в количестве менее 5 мас.%, особенно в количестве менее 2 мас.%, например в количестве менее 1 мас.%.

Предпочтительные смешиваемые с водой органические растворители (V) представляют собой спирты, содержащие от 2 до 14 атомов углерода, гликоли, содержащие от 2 до 10 атомов углерода, и поли(гликоли), содержащие от 2 до 50 мономерных элементарных звеньев. Гликоли и полигликоли могут также быть этерифицированы по концевым группам с образованием простых эфиров под действием низших спиртов или этерифицированы с образованием сложных эфиров под действием низших жирных кислот. Однако, для всего лишь одной концевой группы гликоля предпочтительным является блокирование блокирующей группой. Примерами подходящих смешиваемых с водой органических растворителей являются этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, полипропиленгликоли, 1,2-бутиленгликоль, 1,3-бутиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, глицерин и монометилловые простые эфиры, монопропиловые простые эфиры, монобутиловые простые эфиры и моногексиловые простые эфиры данных гликолей. Примерами дополнительных подходящих растворителей являются спирты (например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, 1-пентанол, гексанол, 2-этилгексанол, диацетоновый спирт, 2,6-диметил-4-гептанол), ацетаты (например, этилацетат, 2-этоксиэтилацетат), кетоны (например, ацетон, бутанон, пентанон, гексанон) и лактоны (например, бутиролактон). Особенно предпочтительные смешиваемые с водой органические растворители (V) представляют собой полиолы, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль и глицерин.

Доля непрерывной фазы, полученной из воды (IV) и органического смешиваемого с водой растворителя (V), в дисперсиях по изобретению предпочтительно находится в диапазоне от 20 до 80 мас.%, в частности от 30 до 75 мас.%, особенно от 40 до 70 мас.%, например от 20 до 75 мас.%, от 20 до 70 мас.%, от 30 до 80 мас.%, от 30 до 70 мас.%, от 40 до 80 мас.% или от 40 до 75 мас.%.

Доля органического смешиваемого с водой растворителя (V) в непрерывной фазе, образованной водой (IV) и органическим смешиваемым с водой растворителем (V), предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 90 мас.%, в частности от 30 до 85 мас.%, а особенно от 50 до 75 мас.%, например от 10 до 85 мас.%, от 10 до 75 мас.%, от 30 до 90 мас.%, от 30 до 75 мас.%, от 50 до 90 мас.% или от 50 до 85 мас.%. Доля воды (IV) в непрерывной фазе, образованной водой (IV) и органическим смешиваемым с водой растворителем (V), предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 90 мас.%, в частности от 15 до 70 мас.%, особенно от 25 до 50 мас.%, например от 10 до 70 мас.%, от 10 до 50 мас.%, от 15 до 90 мас.%, от 15 до 50 мас.%, от 25 до 90 мас.% или от 25 до 70 мас.%. Более предпочтительно соотношение между водой и смешиваемым с водой растворителем находится в диапазоне от 1:8 до 8:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1, а особенно от 1:3 до 3:1, например от 1:8 до 5:1, от 1:8 до 3:1, от 1:5 до 8:1, от 1:5 до 3:1 или от 1:3 до 8:1 или от 1:3 до 5:1.

Дисперсии по изобретению предпочтительно содержат

- | | |
|---------------|---|
| 5-60 % мас. | по меньшей мере одного растворимого в масле полимера (I),
эффективного в качестве присадки для улучшения текучести
нефтепродуктов при низких температурах, |
| 5-40 % мас. | по меньшей мере одного органического несмешиваемого с водой
растворителя (II), |
| 0,5-12 % мас. | диспергатора, содержащего, в расчете на совокупное количество
диспергатора,
i) 10-90 % мас. по меньшей мере одной соли эфиркарбоновой
кислоты на основе простого эфира и
ii) 90-10 % мас. по меньшей мере одного неионного поверхностно-
активного вещества, |
| 20-80 % мас. | непрерывной фазы из 10-90 % мас. воды (IV) и 90-10 % мас. по
меньшей мере одного органического смешиваемого с водой
растворителя (V). |

Более предпочтительно дисперсии по изобретению содержат от 10 до 50 мас.%, а особенно от 25 до 45 мас.%, например от 10 до 45 мас.% или от 25 до 50 мас.% растворимого в масле полимера (I), эффективного в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах. Доля органического несмешиваемого с водой растворителя (II) предпочтительно находится в диапазоне от 3 до 30 мас.%, в частности от 5 до 25 мас.%, особенно от 7 до 20 мас.%, например от 3 до 25 мас.%, от 3 до 20 мас.%, от 5 до 30 мас.%, от 5 до 20 мас.%, от 7 до 30 мас.% или от 8 до 25 мас.% в расчете на совокупную массу дисперсии. Уровень содержания воды в дисперсиях по изобретению, в частности, находится в диапазоне от 10 до 60 мас.%, особенно от 15 до 50 мас.%, например от 10 до 50 мас.% или от 15 до 60 мас.%. В одном предпочтительном варианте осуществления доля органического смешиваемого с водой растворителя (V) находится в диапазоне от 10 до 70 мас.%, в частности от 20 до 60 мас.%, особенно от 25 до 50 мас.%, например от 10 до 60 мас.%, от 10 до 50 мас.%, от 20 до 70 мас.%, от 20 до 50 мас.%, от 25 до 70 мас.% или от 25 до 60 мас.%, в каждом случае в расчете на совокупную массу дисперсии.

Для получения дисперсий по изобретению составные части присадки по изобретению, необязательно после предварительного нагревания, могут быть объединены и диспергированы с одновременным нагреванием и перемешиванием. Последовательность добавления компонентов не имеет решающего значения. Примеры, которые приведены далее, представляют собой предпочтительные варианты осуществления, не ограничивающие получение дисперсий именно описанными способами.

В одном предпочтительном варианте осуществления присадку для улучшения текучести при низких температурах (I) сначала растворяют в несмешиваемом с водой растворителе (II), необязательно с одновременным нагревом. Предпочтение отдается в данном случае проведению работы при температурах в диапазоне от 20 до 80°C, а особенно при температурах в диапазоне от температуры плавления полимера или температуры застывания полимера в использованном растворителе до температуры кипения растворителя. Количество растворителя предпочтительно таково, чтобы раствор содержал по меньшей мере 20 мас.%, предпочтительно от 25 до 75 мас.%, а особенно от 35 до 60 мас.%, например от 20 до 75 мас.%, от 20 до 60 мас.%, от 25 до 60 мас.% или от 35 до 75 мас.%, присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах в растворенной форме.

В одном предпочтительном варианте осуществления эфиркарбоновую соль (IIIi) на основе простого эфира, неионное поверхностно-активное вещество (IIIii) и необязательно совместный эмульгатор (VI), а также воду и смешиваемый с водой растворитель (V) добавляют к вязкому раствору присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах в несмешиваемом с водой растворителе (II) с одновременным перемешиванием и необязательно при повышенной температуре, например в диапазоне от 70 до 90°C. Предпочтительно водную фазу перед добавлением нагревают до температуры в диапазоне от 50 до 90°C, а в особенности до температуры в диапазоне от 60 до 80°C. Водная фаза также может быть добавлена при более высоких температурах, например при температурах вплоть до 150°C, но в этом случае необходимо проводить работу в закрытой системе под давлением. В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления вязкий раствор присадки (I) для улучшения текучести при низких температурах в несмешиваемом с водой растворителе (II) диспергируют с одновременным перемешиванием и необязательно при повышенной температуре, например в диапазоне от 70 до 90°C, в растворе эфиркарбоновой соли (IIIi) на основе простого эфира, неионного поверхностно-активного вещества (IIIii) и, необязательно, совместного эмульгатора (VI) в воде и смешиваемом с водой растворителе (V).

В одном конкретном варианте осуществления воду и смешиваемый с водой растворитель (V) используют в виде смеси. Предпочтительно данную смесь перед использованием нагревают до температуры в диапазоне от 50 до 100°C, а особенно до температуры в диапазоне от 60 до 80°C.

В одном конкретном варианте осуществления эфиркарбоновую соль на основе простого эфира получают "на месте" (in situ), например реакцией эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и амина формулы (9). Это также может быть осуществлено и в растворе полимера (I) и (II) в воде, в смешиваемом с водой растворителе (V) или в смеси из воды и (IV).

Также можно добавлять к дисперсии маленькие количества дополнительных присадок, например pH-регуляторов, pH-буферов, неорганических солей, антиоксидантов, консервантов, ингибиторов коррозии или дезактиваторов металлов. Например, как было установлено, подходящим для использования является добавление приблизительно 0,5-1,5 мас.% (в расчете на совокупную массу дисперсии) противопенообразователя, например водной полисилоксановой эмульсии.

На практике, как часто наблюдали, подходящим для использования является модифицирование дисперсий по изобретению для дополнительного предотвращения как взбивания пены, так и выпадения в осадок дисперсных частиц, путем добавления веществ, модифицирующих реологические свойства, так чтобы непрерывная фаза характеризовалась низким пределом текучести. Этот предел текучести предпочтительно имеет порядок величины в диапазоне от 0,001 до 3 Па особенно от 0,05 до 1 Па. В идеальном случае такое добавление лишь слегка влияет на пластическую вязкость, если вообще оказывает какое-либо влияние.

Используемые вещества, модифицирующие реологические свойства, предпочтительно представляют собой полимеры, растворимые в воде. Наряду с АВА-блок-заполимеризованными поли(алкиленгликолями) и поли(алкиленгликолевыми) сложными диэфирами длинно-цепочечных жирных кислот,

особенно подходят для использования природные, модифицированные и синтетические растворимые в воде полимеры. Предпочтительные АВА-блок-поли(алкиленгликоли) предпочтительно содержат А-блоки поли(пропиленгликоля), характеризующегося средними молекулярными массами в диапазоне от 100 до 10000 Да, особенно от 150 до 1500 Да, и В-блоки поли(этиленгликоля), характеризующегося средними молекулярными массами в диапазоне от 200 до 20000 Да, особенно от 300 до 3000 Да. Предпочтительные полиалкиленгликолевые сложные эфиры предпочтительно состоят из поли(этиленгликолевых) элементарных звеньев, характеризующихся средней молекулярной массой в диапазоне от 100 до 10000 Да, особенно от 200 до 750 Да. Длинно-цепочные жирные кислоты сложного эфира предпочтительно содержат алкильные радикалы, содержащие от 14 до 30 атомов углерода, особенно содержащие от 17 до 22 атомов углерода.

Природные или модифицированные природные полимеры, которые предпочтительны для использования в качестве веществ, модифицирующих реологические свойства, представляют собой, например, гуар, муку из семян рожкового дерева и их модифицированные производные, крахмал, модифицированный крахмал, например декстран, ксантан и ксилан, простые эфиры целлюлозы, например метилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, гидроксиметилцеллюлозу и карбоксиметилгидроксиметилцеллюлозу и гидрофобно модифицированные производные целлюлозы, загущающиеся по ассоциативному механизму, и их комбинации.

Синтетические растворимые в воде полимеры, которые особенно предпочтительны для использования в качестве веществ, модифицирующих реологические свойства, представляют собой, в особенности, сшитые и несшитые гомо- и сополимеры (мет)акриловой кислоты и ее солей, акриламидопропансульфоновой кислоты и ее солей, акриламида, N-виниламидов, например N-винилформамида, N-винилпирролидона или N-винилкапролактама. Более конкретно, их сшитые и несшитые гидрофобно модифицированные полимеры также представляют интерес в качестве модификаторов реологических свойств для составов по изобретению.

Также для использования в качестве присадок, модифицирующих реологические свойства, подходят комбинации вязкоупругих поверхностно-активных веществ в виде неионных, катионных и цвиттер-ионных поверхностно-активных веществ.

Предпочтение отдается добавлению веществ, модифицирующих реологические свойства, совместно с водой. Однако они также могут быть добавлены и к дисперсии, предпочтительно до оказания сдвигового воздействия. Дисперсии по изобретению предпочтительно содержат, в расчете на количество воды, от 0,01 до 5 мас.%, а особенно от 0,05 до 1 мас.%, одного или нескольких веществ, модифицирующих реологические свойства.

Во множестве случаев устойчивость дисперсий по изобретению является достаточной даже без добавления вещества, модифицирующего реологические свойства. Таким образом, в одном особенно предпочтительном варианте осуществления к дисперсиям по изобретению не добавляют никакого вещества, модифицирующего реологические свойства.

Таким образом, полученные дисперсии представляют собой текучие и перекачиваемые составы, демонстрирующие превосходную стабильность свойств при хранении, характеристики вязкости которых позволяют работать с ними при температурах ниже -25°C , зачастую при температурах ниже -30°C , а во множестве случаев даже ниже -50°C .

Для улучшения долгосрочной стабильности дисперсии, как было установлено, подходит снижение размера частиц дисперсии с использованием интенсивного сдвигового воздействия. Для этого необязательно нагретую дисперсию подвергают воздействию высоких скоростей сдвига, составляющих по меньшей мере 10^3 c^{-1} , предпочтительно по меньшей мере 10^5 c^{-1} , например по меньшей мере 10^6 c^{-1} , которые могут быть обеспечены, например, при использовании шестеренчатых диспергаторов (например, Ultra-Turrax®) или гомогенизаторов высокого давления, обладающих обычной или предпочтительно угловой канальной архитектурой (Microfluidizer®). Подходящие скорости сдвига также могут быть достигнуты и при использовании устройства Cavitron или ультразвука.

Средний размер частиц дисперсий при определении методом динамического светорассеяния составляет менее 50 мкм, предпочтительно находится в диапазоне от 0,005 до 20 мкм, в частности от 0,01 до 10 мкм, особенно от 0,02 до 2 мкм, например от 0,005 до 50 мкм, от 0,005 до 10 мкм, от 0,005 до 2 мкм, от 0,01 до 50 мкм, от 0,01 до 20 мкм, от 0,01 до 2 мкм, от 0,02 до 50 мкм, от 0,02 до 20 мкм или от 0,02 до 10 мкм.

Дисперсии по изобретению, содержащие эфиркарбонатовую соль (IIIi) на основе простого эфира и неионное поверхностно-активное вещество (IIIii) в качестве диспергатора, несмотря на высокий уровень содержания активного ингредиента, доходящий вплоть до 60 мас.%, представляют собой низковязкие жидкости. Их вязкости при -10°C обычно составляют менее 2000 мПа.с, во множестве случаев менее 1000 мПа.с, а зачастую менее 750 мПа.с, например менее 500 мПа.с. Их собственная температура застывания обычно составляет менее -10°C , а в некоторых специальных случаях менее -25°C и зачастую менее -30°C , например менее -45°C . Таким образом, они могут быть использованы даже в экстремальных климатических условиях, например в арктических областях, а также в шельфовых областях применения

без принятия дополнительных мер предосторожности для противодействия затвердеванию присадок. Вследствие низкой вязкости дисперсии по изобретению поддаются перекачке даже при низких температурах с небольшими расходами энергии. Перезапуск прекращенной подачи возможен без возникновения проблем вследствие очень низкого предела текучести дисперсий по изобретению даже при низких температурах.

Применение в стволе буровой скважины также возможно и без предварительного разбавления дисперсии и без нагревания контуров подачи. Кроме того, дисперсии характеризуются превосходной долговременной стабильностью даже при повышенных температурах, составляющих более 30°C, например более 45°C, то есть даже больших, чем температура плавления диспергированного полимера. Даже после хранения на протяжении нескольких недель, а в некоторых случаях нескольких месяцев, дисперсии по изобретению демонстрируют лишь пренебрежимо малые количества коагулята или выделившегося растворителя, если коагулят и выделившийся растворитель вообще присутствуют. Обычно доля коагулята или выделившегося растворителя после хранения на протяжении двух месяцев составляет менее 10 об.%, особенно менее 5 об.%, в частности менее 2 об.% в расчете на совокупный объем дисперсий изобретения. Любые возникающие неомогенности могут быть дополнительно гомогенизированы путем простого перемешивания.

Дисперсии по изобретению особенно подходят для улучшения свойств сырых нефтей и получаемых из них продуктов, например, топочных мазутов, бункерных топлив, нефтяных остатков и нефтепродуктов, которые содержат нефтяные остатки, при низких температурах. Обычно сырые нефти и получаемых из них парафинсодержащие продукты с введенными присадками содержат приблизительно от 10 до 10000 ч./млн, а предпочтительно от 20 до 5000 ч./млн, например от 50 до 2000 ч./млн, дисперсий по изобретению. Дисперсии по изобретению, добавленные в количествах от 10 до 10000 ч./млн, в расчете на нефтепродукт, обеспечивают понижение температуры застывания, зачастую более чем на 10°C, часто более чем на 25°C, а в некоторых случаях на величину вплоть до 40°C, как в случае сырых нефтей, так и в случае переработанных нефтей, таких как смазочное масло или тяжелый топочный мазут. Даже несмотря на то, что дисперсии обеспечивают получение растворимого в масле полимерного активного ингредиента в среде, которая по существу представляет собой нерастворитель для этого активного ингредиента, дисперсии по изобретению демонстрируют превосходную эффективность по сравнению с используемыми растворами присадок для понижения температуры застывания в органических растворителях.

Примеры

Получение дисперсий, вариант А.

Количества присадки для улучшения текучести при низких температурах и эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира, указанные в табл. 2, растворяли/гомогенизировали при температуре в диапазоне 80-85°C в органическом несмешиваемом с водой растворителе (ксилоле, лигроиновом растворителе). После добавления количества основания, эквивалентного количеству эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира (в виде 10%-ного водного раствора), смесь перемешивали при температуре в диапазоне 80-85°C на протяжении еще 30 мин с получением обратной эмульсии ("вода/масло").

Затем добавляли смесь из оставшегося количества воды, органического смешиваемого с водой растворителя и неионного поверхностно-активного вещества, получая белую низковязкую дисперсию ("масло/вода"). Если pH дисперсии (при 1%-ном разбавлении в воде) составлял менее 6, использовали дополнительное количество основания для доведения дисперсии до значения pH > 6. В табл. 2 продемонстрированы совокупные количества основания, добавленного к дисперсиям, и значение pH дисперсии, установленное таким образом. После охлаждения до 50°C дисперсию подвергали сдвиговому воздействию с использованием устройства Ultra-Turrax® T45 с приспособлением G45M при 21500 об./мин на протяжении 2 мин.

Получение дисперсий, вариант В.

Количества исходных материалов, указанные в табл. 2, дозировали в химический стакан и нагревали до 80-85°C. Если pH дисперсии (при 1%-ном разбавлении в воде) составлял менее 6, использовали дополнительное количество основания для доведения дисперсии до значения pH > 6 (как для варианта А, в табл. 2 продемонстрированы совокупные количества основания, добавленного к дисперсиям, и значения pH дисперсий, установленные таким образом). После этого осуществляли перемешивание при данной температуре с использованием якоря магнитной мешалки на протяжении 1 часа. После охлаждения до 50°C дисперсию подвергали сдвиговому воздействию с использованием устройства Ultra-Turrax® T45 с приспособлением G45M при 21500 об./мин на протяжении 2 мин.

Таблица 1. Использованные исходные материалы

Присадка для улучшения текучести при низких температурах	PPD 1	Поли(стеарилакрилат), характеризующийся числом К 32 (согласно измерению в соответствии с методикой Фикентчера в 5 %-ном толуольном растворе)			
	PPD 2	Привитый бегенилакрилатом (при массовом соотношении 4:1) сополимер этилена-винилацетата, характеризующийся содержанием винилацетата 28 % мас. и значением $MF_{I_{190}}$ 7 г/10 минут			
	PPD 3	Привитый стеарилакрилатом (при массовом соотношении 3:1) сополимер этилена-винилацетата, характеризующийся содержанием винилацетата 28 % мас. и значением $MF_{I_{190}}$ 7 г/10 минут			
	PPD 4	Этерифицированный бегениловым спиртом с образованием сложного эфира сополимер малеинового ангидрида и C_{20-24} -олефина, кислотное число 38 мг КОН/г и среднемассовая молекулярная масса M_w 10000 г/моль			
	PPD 5	Этерифицированный бегениловым спиртом с образованием сложного эфира сополимер малеинового ангидрида и C_{20-24} -олефина, кислотное число 9 мг КОН/г и среднемассовая молекулярная масса M_w 11500 г/моль			
	PPD 6	Сополимер этилена-винилацетата, характеризующийся содержанием винилацетата 25 % мас. и среднемассовой молекулярной массой M_w 100000 г/моль (согласно измерению методом ГПХ в ТГФ по отношению к поли(стирольным) стандартам)			
	PPD 7	$C_{20/24}$ алкилфенолформальдегидная смола, характеризующаяся среднемассовой молекулярной массой M_w 5400 г/моль (согласно измерению методом ГПХ в ТГФ по отношению к поли(стирольным) стандартам)			
Эфиркарбоновые кислоты на основе простых эфиров	ECS 1	Изотридеканол + 7 ЕО-эфиркарбоновая кислота на основе простого эфира			
	ECS 2	Лауриловый спирт + 5 ЕО-эфиркарбоновая кислота на основе простого эфира			
	ECS 3	Олеиловый спирт + 8 ЕО-эфиркарбоновая кислота на основе простого эфира			
	ECS 4	Олеиловый спирт + 10 ЕО-эфиркарбоновая кислота на основе простого эфира			
Основания	DEA	диэтанолламин			
	TEA	триэтанолламин			
	КОН	КОН			
	ТЕМ	триэтиламин			
Неионные поверхностно-активные вещества	NiS 1	Изотридеканол, этоксилированный с использованием 15 моль этиленоксида; ГЛБ 15,4			
	NiS 2	Изотридеканол, этоксилированный с использованием 2,5 моль этиленоксида; ГЛБ 8,2			
	NiS 3	Три-втор-бутилфенол, этоксилированный с использованием 30 моль этиленоксида; ГЛБ 16			
	NiS 4	N- $C_{12/24}$ -ацил-N-метилглуксамид; ГЛБ 11,5			
	NiS 5 (C)	Жирный спирт кокосового масла, алкоксилированный с использованием 4 моль этиленоксида и 4 моль пропиленоксида; ГЛБ 6,0			
Смешиваемый с водой органический растворитель	MEG	моноэтиленгликоль	Несмешиваемый с водой органический растворитель	Xyl SN	ксилол
	DEG	диэтиленгликоль			Лигроиновый растворитель (смесь ароматических растворителей, характеризующаяся диапазоном температур кипения 185-215°C)
	EtOH	этанол			
	IPA	изопропанол			
	GLY	глицерин			
	W	вода			
	OA 1 (C)	бегеновая кислота			
	OA 2 (C)	Смесь из 1 массовой части полициклических карбоновых кислот (основные компоненты: абьетининовая кислота, неоабьетининовая кислота, дегидроабьетининовая кислота, палостровая кислота, пимаровая кислота и левопимаровая кислота) и 3 массовых частей жирной кислоты таллового масла, характеризующейся содержанием жирной кислоты 98 %			

Каждую из дисперсий характеризовали после оказания на нее сдвигового воздействия. Вязкость и предел текучести определяли с использованием вискозиметра, относящегося к типу "конус - плоскость" и характеризующегося диаметром 35 мм, углом раскрытия конуса 4° и скоростью сдвига 100 с⁻¹. Предел текучести определяли в соответствии с документом DIN EN ISO 3219. Размеры частиц и их распределения для дисперсий определяли методом динамического светорассеяния (используя прибор Mastersizer 2000 type; Malvern Instruments). Индексы расплавов (MFI₁₉₀) для использованных полимеров определяли в соответствии с документом DIN 53735 при 190°C и приложенном усилии 2,16 кг.

Таблица 2. Состав дисперсий (количество в г)

Пример	PPD	Гидрофоб-ный растворитель (II)	Эфиркарбо-новая кислота на основе простого эфира	Основа	Неионное поверхностно-активное вещество	Вода	Гидрофильный растворитель (V)	pH	Вариант получения
1	PPD 4 (20)	SN (10)	ECS 3 (1,8)	TEA (1,0)	NiS 2 (2,0)	(38)	MEG (28)	7,91	A
2	PPD 3 (30)	SN (20)	ECS 1 (1,8)	TEA (0,5)	NiS 1 (2,0)	(25)	MEG (21)	7,37	A
3	PPD 3 (25)	SN (17)	ECS 1 (2,7)	DEA (0,5)	NiS 1 (5,0)	(27)	DEG (23)	6,86	A
4	PPD 5 (20)	SN (20)	ECS 1 (1,8)	DEA (0,5)	NiS 1 (2,0)	(30)	MEG (30)	7,99	A
5	PPD 1 (24)	Xyl (16)	ECS 4 (1,8)	TEA (1,0)	NiS 1 (2,0)	(32)	MEG (23)	7,90	A
6	PPD 4 (20)	SN (10)	ECS 1 (2,7)	TEA (1,0)	NiS 1 (2,5)	(27)	MEG (37)	6,95	A
7	PPD 4 (20)	SN (10)	ECS 1 (2,7)	TEA (1,0)	NiS 1 (2,0)	(27)	MEG (37)	6,34	B
8	PPD 3 (25)	SN (17)	ECS 1 (1,8)	TEA (0,5)	NiS 2 (2,0)	(20)	MEG (34)	7,52	A
9	PPD 1 (20)	Xyl (20)	ECS 1 (1,8)	TEA (1,0)	NiS 1 (2,0)	(24)	MEG (31)	8,01	A
10	PPD 5 (20)	SN (20)	ECS 1 (1,8)	DEA (0,5)	NiS 1 (2,0)	(22)	MEG (34)	8,89	B
11	PPD 3 (25)	SN (17)	ECS 1 (1,8)	TEA (0,5)	NiS 2 (2,0)	(20)	MEG (34)	7,38	B
12	PPD 6 (20)	SN (30)	ECS 1 (3,9)	TEA (0,7)	NiS 1 (2,9)	(27)	MEG (15)	7,31	A
13	PPD 7 (15)	SN (20)	ECS 2 (4,0)	DEA (2,0)	NiS 4 (2,5)	(18)	DEG (40)	7,26	B
14	PPD 4 (17) PPD 3 (12)	SN (16)	ECS 1 (1,8)	TEA (1,0)	NiS 1 (2,0)	(28)	MEG (18)	8,30	A
15	PPD 4 (30)	SN (15)	ECS 2 (3,0)	TEA (1,0)	NiS 1 (2,0)	(28)	MEG (35)	6,72	A
16	PPD 6 (20)	SN (30)	ECS 4 (3,0)	KOH (0,4)	NiS 4 (1,8)	(30)	GLY (15)	7,60	B
17	PPD 2 (25)	SN (17)	ECS 4 (2,5)	TEM (0,8)	NiS 4 (1,5)	(25)	DEG (30)	9,12	A
18	PPD 2 (24)	SN (16)	ECS 1 (2,7)	TEA (1,0)	NiS 3 (5,0)	(30)	MEG (21)	7,95	A
19	PPD 2 (25)	SN (17)	ECS 3 (1,8)	TEA (0,5)	NiS 4 (3,0)	(30)	DEG (25)	7,42	A
20	PPD 4 (15)	SN (15)	ECS 4 (1,5)	TEA (1,0)	NiS 2 (2,5)	(37)	GLY (28)	7,14	B
21 (C)	PPD 3 (25)	SN (17)	ECS 1 (1,8)	TEA (0,5)	NiS 5 (2,5)	(25)	MEG (23)	8,02	A
22 (C)	PPD 6 (20)	SN (30)	OA 1 (2,5)	KOH (0,8)	NiS 1 (2,0)	(23)	MEG (23)	7,45	A
23 (C)	PPD 4 (30)	SN (18)	OA 2 (2,5)	DEA (1,0)	NiS 1 (2,0)	(26)	MEG (25)	7,31	A

Таблица 3. Свойства дисперсий

Дисперсия из примера	Стабильность	Температура застывания	Вязкость при – 10°C	Предел текучести
1	> 7 дней	– 30°C	44 мПа-сек	< 10 мПа
2	> 7 дней	– 36°C	371 мПа-сек	< 10 мПа
3	> 7 дней	– 36°C	467 мПа-сек	< 10 мПа
4	> 7 дней	– 45°C	168 мПа-сек	< 10 мПа
5	> 7 дней	– 45°C	110 мПа-сек	< 10 мПа
6	> 7 дней	< – 50°C	157 мПа-сек	< 10 мПа
7	> 7 дней	< – 50°C	127 мПа-сек	< 10 мПа
8	> 7 дней	< – 50°C	624 мПа-сек	42 мПа
9	> 7 дней	< – 50°C	145 мПа-сек	< 10 мПа
10	> 7 дней	< – 50°C	259 мПа-сек	< 10 мПа
11	> 7 дней	– 39°C	306 мПа-сек	< 10 мПа
12	> 7 дней	– 36°C	940 мПа-сек	62 мПа
13	> 7 дней	– 19°C	241 мПа-сек	< 10 мПа
14	> 7 дней	– 39°C	209 мПа-сек	< 10 мПа
15	> 7 дней	– 33°C	582 мПа-сек	35 мПа
16	> 7 дней	– 36°C	205 мПа-сек	< 10 мПа
17	> 7 дней	< – 50°C	614 мПа-сек	39 мПа
18	> 7 дней	– 33°C	745 мПа-сек	50 мПа
19	> 7 дней	– 36°C	102 мПа-сек	< 10 мПа
20	> 7 дней	– 36°C	116 мПа-сек	< 10 мПа
21 (C)	негомогенность	не определяли	не определяли	не определяли
22 (C)	> 7 дней	– 18°C	2017 мПа-сек	540 мПа
23 (C)	> 7 дней	– 24°C	1760 мПа-сек	306 мПа

Эффективность в качестве присадки для понижения температуры застывания.

Испытание на эффективность дисперсий по изобретению и растворов в ароматических растворителях, которые использовали для их получения, проводили в различных сырых нефтях и нефтяных остатках. Температуры застывания определяли в соответствии с документом DIN ISO 3016. Доли в сырых нефтях насыщенных углеводородов (алифатических соединений), ароматических углеводородов (ароматических соединений), смол и асфальтенов определяли с использованием комбинации из тонкослойной

хроматографии и пламенно-ионизационного детектирования в соответствии с документом IP 469 (latro-scan analysis).

Таблица 5. Описание сырых нефтей

Сырая нефть	Температура застывания	Алифатические соединения	Ароматические соединения	Смолы	Асфальтены
A	21°C	57,0 %	21,3 %	18,0 %	3,7 %
B	24°C	67,0 %	13,5 %	16,6 %	2,9 %

Таблица 4. Эффективность дисперсий в сырой нефти А

Пример	Присадка	Дозировка	Температура застывания
24	Пример 2	300 ч./млн.	– 12°C
25	Пример 5	300 ч./млн.	– 9°C
26	Пример 17	300 ч./млн.	– 15°C
27 (C)	PPD 1, 24 % в ксилоле	300 ч./млн.	– 6°C
28 (C)	PPD 2, 25% в лигроиновом растворителе	300 ч./млн.	– 15°C
29 (C)	PPD 3, 30% в лигроиновом растворителе	300 ч./млн.	– 12°C

Таблица 5. Эффективность дисперсий в сырой нефти В

Пример	Присадка	Дозировка	Температура застывания
30	Пример 2	200 ч./млн.	9°C
31	Пример 6	200 ч./млн.	6°C
32	Пример 10	200 ч./млн.	6°C
33 (C)	Пример 23 (C)	135 ч./млн.	12°C
34 (C)	PPD 3, 30% в лигроиновом растворителе	200 ч./млн.	9°C
35 (C)	PPD 4, 20% в лигроиновом растворителе	200 ч./млн.	12°C
36 (C)	PPD 5, 20% в лигроиновом растворителе	200 ч./млн.	9°C

Как продемонстрировано в экспериментах, превосходная стабильность и улучшенные свойства при низких температурах, а также эксплуатационные характеристики дисперсий по изобретению критически зависят от присутствия эфиркарбоновых солей на основе простых эфиров. В дополнение к этому, как было показано, эффективность составов активных ингредиентов, составленных в форме дисперсий по изобретению, по меньшей мере равна эффективности растворов соответствующих активных ингредиентов в органических растворителях, а в некоторых случаях даже превосходит ее.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Дисперсия для улучшения характеристик текучести парафинсодержащих нефтепродуктов и полученных из них продуктов при низких температурах, содержащая органическую фазу, диспергированную в водной фазе, в которой

а) дисперсная органическая фаза содержит по меньшей мере один растворимый в масле полимер, эффективный в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, в качестве компонента I и по меньшей мере один органический несмешиваемый с водой растворитель в качестве компонента II,

б) непрерывная водная фаза содержит воду в качестве компонента IV и по меньшей мере один органический смешиваемый с водой растворитель в качестве компонента V,

отличающаяся тем, что дисперсия содержит

с) от 0,5 до 12 мас.% диспергатора в качестве компонента III, который в расчете на совокупное количество диспергатора содержит

i) 5-95 мас.% соли эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира и

ii) 95-5 мас.% неионного поверхностно-активного вещества, характеризующегося значением ГЛБ, согласно измерению в соответствии с методикой Гриффина, составляющим более 7.

2. Дисперсия по п.1, в которой присадка I для улучшения текучести при низких температурах выбрана из группы, состоящей из

i) сополимеров этилена и этиленненасыщенных сложных эфиров, простых эфиров и/или алкенов,

ii) гомо- или сополимеров C₁₀-C₃₀-алкилсодержащих сложных эфиров, амидов и/или имидов этиленненасыщенных карбоновых кислот,

iii) этиленовых сополимеров, привитых этиленненасыщенными сложными эфирами и/или простыми эфирами,

iv) гомо- и сополимеров α-олефинов, содержащих от 3 до 30 атомов углерода, и

v) продуктов конденсации фенолов, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и аль-

дегидов и/или кетонов.

3. Дисперсия по п.1 или 2, в которой присадка I для улучшения текучести при низких температурах содержит сополимер этилена и винилового сложного эфира.

4. Дисперсия по п.1 или 2, в которой присадка I для улучшения текучести при низких температурах представляет собой гомо- или сополимер сложного эфира, амида и/или имида по меньшей мере одной этиленненасыщенной дикарбоновой кислоты, содержащей по меньшей мере один C_{10} - C_{30} -алкильный радикал.

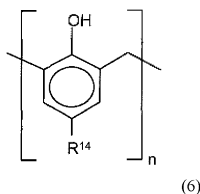
5. Дисперсия по п.1 или 2, в которой присадка для улучшения текучести при низких температурах представляет собой этиленовый сополимер, привитый этиленненасыщенным сложным эфиром и/или простым эфиром, где этиленовый сополимер является сополимером этилена-винилового сложного эфира.

6. Дисперсия по п.5, в которой этиленненасыщенным сложным эфиром является C_{10} - C_{30} -алкилсодержащий сложный эфир акриловой кислоты и/или метакриловой кислоты.

7. Дисперсия по п.1 или 2, в которой присадка для улучшения текучести при низких температурах представляет собой гомо- и сополимер α -олефинов, содержащих от 3 до 30 атомов углерода.

8. Дисперсия по п.1 или 2, в которой присадка для улучшения текучести при низких температурах представляет собой продукт конденсации по меньшей мере одного фенола, содержащего по меньшей мере один алкильный радикал, и по меньшей мере одного альдегида или кетона.

9. Дисперсия по п.8, в которой продукт конденсации соответствует формуле (6):



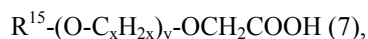
(6)

в которой R^{14} представляет собой C_1 - C_{100} -алкил, C_2 - C_{100} -алкенил, от O - C_1 до O - C_{100} -алкил, от O - C_2 до O - C_{100} -алкенил, от $C(O)$ - O - C_1 до $-C(O)$ - O - C_{100} -алкил, от $C(O)$ - O - C_2 до $-C(O)$ - O - C_{100} -алкенил, от O - $C(O)$ - C_1 до O - $C(O)$ - C_{100} -алкил или от O - $C(O)$ - C_2 до O - $C(O)$ - C_{100} -алкенил, и

n представляет собой число в диапазоне от 2 до 250.

10. Дисперсия по одному из пп.1-9, в которой соль эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира получена нейтрализацией по меньшей мере одной эфиркарбоновой кислоты на основе простого эфира под действием по меньшей мере одного основания щелочных металлов или щелочно-земельных металлов или амина.

11. Дисперсия по одному из пп.1-10, в которой эфиркарбоновая кислота на основе простого эфира соответствует формуле (7):

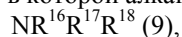


в которой R^{15} представляет собой линейную или разветвленную алкильную или алкенильную группу, содержащую от 4 до 24 атомов углерода, алкиларильную группу, где алкильный радикал содержит от 1 до 24 атомов углерода, или арильную группу, x представляет собой число 2 и/или 3, и y представляет собой число в диапазоне от 0 до 20.

12. Дисперсия по одному из пп.10 и 11, в которой амин представляет собой алканоламин.

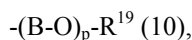
13. Дисперсия по п.12, в которой алканоламин представляет собой первичный, вторичный или третичный амин, содержащий по меньшей мере один алкильный радикал, замещенный гидроксильной группой.

14. Дисперсия по одному из пп.12 и 13, в которой алканоламин соответствует формуле (9):



в которой R^{16} представляет собой углеводородный радикал, который содержит по меньшей мере одну гидроксильную группу и содержит от 1 до 10 атомов углерода, и R^{17} , R^{18} независимо представляют собой атом водорода, необязательно замещенный углеводородный радикал, содержащий от 1 до 50 атомов углерода, особенно C_1 - C_{20} -алкил, C_3 - C_{20} -алкенил, C_6 - C_{20} -арил, или R^{16} .

15. Дисперсия по п.10 или 11, в которой амин представляет собой гетероциклическое соединение, содержащее цикл, который содержит от 5 до 7 членов кольца и содержит не только атом азота, но также и атом кислорода, и который несет на атоме азота алкильный радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, или группу формулы (10):



в которой B представляет собой алкиленовый радикал, содержащий 2 или 3 атома углерода, и p составляет 1 или 2, и R^{19} представляет собой атом водорода или группу формулы $-B-NH_2$.

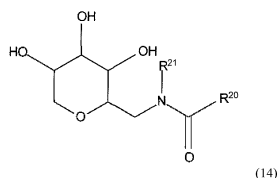
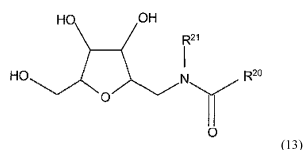
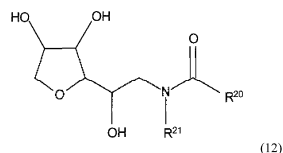
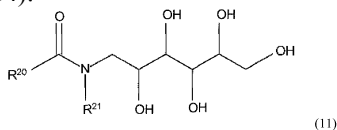
16. Дисперсия по одному из пп.1-15, в которой неионное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из

а) от 1 до 80-кратно этоксилированных C_8 - C_{20} -алканолов, C_8 - C_{12} -алкилфенолов, C_8 - C_{20} -жирной кислоты, амида C_8 - C_{20} жирной кислоты,

б) сополимеров этиленоксида и пропиленоксида и

с) неполных сложных эфиров полиолов, полученных с использованием жирных кислот.

17. Дисперсия по одному из пп.1-15, в которой неионное поверхностно-активное вещество соответствует структурным формулам (11)-(14):



в которых R^{20} представляет собой алифатический углеводородный радикал, содержащий от 5 до 29 атомов углерода, и R^{21} представляет собой алифатический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метил.

18. Дисперсия по одному из пп.1-17, в которой массовое соотношение эфиркарбоновой соли на основе простого эфира и неионного поверхностно-активного вещества находится в диапазоне от 1:10 до 10:1.

19. Дисперсия по одному из пп.1-18, в которой диспергатор (III) дополнительно содержит анионный, катионный и/или цвиттер-ионный совместный эмульгатор (VI).

20. Дисперсия по одному из пп.1-19, в которой смешиваемый с водой растворитель (V) характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью ϵ' , составляющей по меньшей мере 3, при измерении при комнатной температуре и 2450 МГц.

21. Дисперсия по одному из пп.1-20, в которой органический смешиваемый с водой растворитель (V) выбран из спиртов, гликолей, поли(гликолей), ацетатов, кетонов и лактонов.

22. Дисперсия по одному из пп.1-21, содержащая 5-60 мас.% растворимого в масле полимера (I), эффективного в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах.

23. Дисперсия по одному из пп.1-22, содержащая 5-40 мас.% несмешиваемого с водой растворителя (II).

24. Дисперсия по одному из пп.1-23, содержащая 20-80 мас.% непрерывной фазы из воды (IV) и по меньшей мере одного органического смешиваемого с водой растворителя (V).

25. Дисперсия по одному из пп.1-24, в которой непрерывная фаза содержит от 10 до 90 мас.% воды (IV) и от 90 до 10 мас.% одного органического смешиваемого с водой растворителя (V) в расчете на совокупное количество непрерывной фазы.

26. Дисперсия по одному из пп.1-25, в которой значение pH дисперсии составляет более 6,0 согласно измерению при 1%-ном разбавлении в воде.

27. Дисперсия по одному из пп.1-26, в которой добавлено вещество, модифицирующее реологические свойства, задающее предел текучести, которое представляет собой растворимый в воде полимер.

28. Способ получения дисперсии по одному из пп.1-27 путем преобразования компонентов I, II, III, IV и V в дисперсию посредством перемешивания при температурах, составляющих более 50°C.

29. Способ получения дисперсии по п.28 с использованием раствора растворимого в масле полимера (I), эффективного в качестве присадки для улучшения текучести нефтепродуктов при низких температурах, в органическом несмешиваемом с водой растворителе (II).

30. Способ получения дисперсии по одному из пп.1-27, в котором смесь компонентов I и II добавляют к смеси из воды (IV), органического смешиваемого с водой растворителя (V) и диспергатора (III) при температурах в диапазоне от 30 до 100°C таким образом, чтобы получить дисперсию типа "масло-в-воде".

31. Способ получения дисперсии по одному из пп.1-27, в котором компоненты I, II и III гомогенизируют, а затем добавляют смесь компонентов IV и V при температурах в диапазоне от 30 до 100°C та-

ким образом, чтобы получить дисперсию типа "масло-вводе".

32. Способ получения дисперсии по одному из пп.28-31, в котором на смесь указанных компонентов оказывают сдвиговое воздействие.

33. Применение дисперсии по одному из пп.1-27 для улучшения характеристик текучести при низких температурах для сырых нефтей, топочных мазутов, бункерных топлив, нефтяных остатков и нефтепродуктов, которые содержат нефтяные остатки.

34. Способ улучшения характеристик текучести при низких температурах для сырых нефтей, топочных мазутов, бункерных топлив, нефтяных остатков и нефтепродуктов, которые содержат нефтяные остатки, путем добавления дисперсии по одному из пп.1-27 к парафинсодержащим нефтепродуктам и получаемым из них продуктам, где указанные продукты выбраны из топочных мазутов, бункерных топлив, нефтяных остатков и нефтепродуктов, которые содержат нефтяные остатки.

