

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290999** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2022.07.25(51) Int. Cl. *C08L 33/08* (2006.01)
C08L 33/26 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2020.08.31(54) **ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ
ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК В ПАРАФИНОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
МАСЛАХ**(31) **19199724.6**(32) **2019.09.26**(33) **EP**(86) **PCT/EP2020/074179**(87) **WO 2021/058228 2021.04.01**

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CH)**

(72) Изобретатель:

**Фойстель Михаель, Заль Мике,
Круль Маттиас (DE)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к полимерным композициям с улучшенными возможностями работы с ними. Изобретение также относится к полимерным композициям, получаемым радикальной полимеризацией А) 95-40 мас.% смеси мономеров, содержащей Ai) 65-98 мас.% по меньшей мере алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C₁₆-C₄₀-алкильный радикал, и Aii) 2-35 мас.% по меньшей мере одного сомономера, выбранного из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и содержащего возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида, в присутствии В) 5-60 мас.% по меньшей мере одного этиленового сополимера. Изобретение дополнительно относится к способу их получения и применению как средств улучшения текучести парафиносодержащих углеводородных масел.

A1**202290999****202290999****A1**

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК
В ПАРАФИНОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАСЛАХ

В настоящем изобретении предлагаются полимерные композиции, состоящие из сополимеров алкил(мет)акрилатов, метакрилатов с ароматической группой и сополимеров этилена, а также их применение для улучшения низкотемпературных свойств парафиносодержащих углеводородных масел.

Сырая нефть, а также производимые из нее продукты, такие как бункерное топливо, тяжелый мазут и остатки после перегонки, представляют собой сложные смеси веществ различных типов, например, насыщенных и ненасыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов. Если нефть охлаждается, например, при производстве, транспортировке, хранении и (или) дополнительной обработке, различные присутствующие в сырой нефти вещества могут представлять проблемы. В частности, н-парафины с длинной цепью могут выпадать в осадок, если температура опускается ниже специфической для нефти температуры, и образовывать трехмерную сетку чешуек и (или) тонких игл, в которой встроено и удерживается относительно большое количество жидких составных частей. Даже хотя большая часть нефти все еще находится в жидкой форме, нефть в результате теряет текучесть, что может привести, например, к остановке перекачки по трубопроводу и к задержке значительных количеств нефти в баках для хранения между парафинами, которые кристаллизуются в частности на стенках бака. Эта проблема относится не только к сырой нефти, но также и к производимым из них более тяжелым продуктам, например, тяжелый мазут, судовое дизельное топливо, бункерное топливо и остаточные масла, которые содержат относительно большие количества н-парафинов.

Таким образом, часто к парафиносодержащим минеральным маслам для их транспортировки и хранения добавляют присадки, предназначенные для улучшения текучести масла при низкой температуре. В основном, эти «ингибиторы парафинов» представляют собой маслорастворимые синтетические полимерные соединения. Они модифицируют кристаллическую структуру осаждающихся при охлаждении парафинов и предотвращают образование трехмерной сетки кристаллов парафина. До некоторой степени присадки также стимулируют образование тонких, хорошо кристаллизуемых и не образующих агломераты кристаллов парафина. Поскольку такие присадки понижают температуру застывания (температуру потери текучести) масел, их также называют депрессорами температуры застывания или депрессорными присадками (pour point

depressants (PPD)). Температура застывания означает минимальную температуру, при которой нефтепродукты все еще сохраняет текучесть при охлаждении. Температуру потери текучести нефти можно определить, например, с помощью DIN ISO 3016 и ASTM D97.

Активными ингредиентами, часто используемыми для ингибирования парафина, являются сополимеры этилена и поли(алкил(мет)акрилатов), которые, соответственно, характеризуются различными механизмами действия. В случае сополимеров этилена на сокристаллизацию с парафинами оказывают влияние поли(этиленовые) последовательности главной цепи, средняя длина которых может контролироваться содержанием сомономера полимера. В данном случае предпочтительными сополимерами этилена являются сополимеры этилена с виниловыми эфирами и, особенно, с винилацетатом. В случае поли(алкил(мет)акрилатов), напротив, важна длина их боковых цепей, она должна быть подходящей для средней длины цепи и, таким образом, для характеристик кристаллизации n-алканов, добавляемых к нефти в качестве присадки. Особенно эффективны в данном случае радикалы линейных алкилов, содержащие 18 или более атомов углерода.

Часто ингибирующее парафины действие поли(алкил(мет)акрилатов) можно усилить сополимеризацией с сомономерами, содержащими функциональные группы. С этой целью EP 0376138 предлагает сополимеризацию 50 – 99,9 масс.% C₁₄-C₂₂-алкил(мет)акрилата с 50 - 0,1 масс.% другого сомономера. Для примера в качестве сомономера рассматривается бензилакрилат.

Для усиления ингибирующего парафины действия предлагались также смеси этиленовых полимеров с поли(алкил(мет)акрилатами). При обработке концентратов таких присадок, которые производят смешиванием полимеров, часто происходит разделение фазы, обусловленное несовместимостью полимеров, и для таких присадок достижение воспроизводимого ингибирования парафинов невозможно.

Для решения проблемы разделения фаз предлагалось проводить полимеризацию алкил(мет)акрилата в растворе и в присутствии этиленового сополимера. В соответствии с распространенной теорией, по меньшей мере часть мономеров алкил(мет)акрилата прививается к этиленовому сополимеру, а другая часть полимеризуется без прививания и, тем самым, образует гомополимер алкил(мет)акрилата. Впоследствии по меньшей мере частичная привитая сополимеризация не допускает разделения полимеров в концентрате присадки и, тем самым, позволяет обрабатывать нефть присадкой, всегда имеющей один и тот же состав.

US 4608411 поли(алкилакрилатов) на этиленовые сополимеры. Используемые для

прививания алкилакрилаты получают из спиртовых смесей, включающих по меньшей мере 20 масс.% алкильных радикалов с 22 или более атомами углерода, а доля C₁₂-C₁₆ спиртов составляет менее 10 масс.%.

EP 0384367 алкил(мет)акрилатов, помимо прочего PPD для жидкого топлива. Для приготовления используемого для прививания алкилакрилата, например, используют спиртовую смесь 20 масс.% C₁₆, 40 масс.% C₁₈, 10 масс.% C₂₀ и 30 масс.% C₂₂ спиртов.

EP 0486836 A1 C₈- - C₁₈-алкил(мет)акрилатов или C₁₈- - C₂₈-алкил виниловых сложных эфиров с массовым соотношением от 40:60 до 95:5. Сополимеры алкил(мет)акрилатов и алкил виниловых сложных эфиров и традиционные усилители текучести могут быть в форме смеси или сополимеры алкил(мет)акрилатов и (или) алкил виниловых сложных эфиров могут быть полностью или частично привиты на усилители текучести, основанные на этилене.

WO 2005/023907 i) сополимеров этилена, ii) н-алкил(мет)акрилатпривитых сополимеров этилена и iii) (со)полимеров н-алкил(мет)акрилатов. Алкил(мет)акрилаты в составе компонента ii) и также iii) содержат от 6 до 40 и предпочтительно от 14 до 30 атомов углерода в алкильном радикале и могут содержать до 50% одного или более сомономеров, например, α-олефины, виниловые сложные эфиры или винилпиридин. Для преодоления несовместимости полимеров эти смеси готовят в виде дисперсии в воде.

EP 1808450 A алкилакрилатпривитые сополимеры этилена, винилацетата и других сложных эфиров винила и их использование для улучшения свойств текучести жидкого топлива на холоде. Предпочтительными компонентами для прививания являются сложные эфиры акриловой кислоты и н- или изо-C₈-C₂₂-спиртов.

WO 2011/035947 поли(алкил(мет)акрилат) с численно-средней молекулярной массой M_n от 1000 до 10 000 г/моль и сополимер этилена и винилацетата, содержащего структурные единицы, полученные из C₁-C₃₀-алкил(мет)акрилата. Поли(алкил(мет)акрилаты) содержат по меньшей мере 10 масс.% и в особенности 70 – 99 масс.% одного или более алкил(мет)акрилата, содержащего от 7 до 15 атомов углерода в составе алкильного радикала и не более 40 масс.% алкил(мет)акрилатов, содержащих 16-40 атомов углерода в составе алкильного радикала. Они дополнительно могут содержать до 60 масс.% различных других сомономеров с ограничениями на долю сомономеров, содержащих (гетеро)ароматические группы, например, бензил(мет)акрилата, и также мономеров, содержащих гетероатомы, до 1 масс.% или менее, из соображений охраны окружающей среды. Эти композиции используют для улучшения текучести жидкого топлива и особенности биодизеля. В качестве примера детализированы сополимеры EVA с привитым C₁₂/C₁₅-алкил метакрилатом и с C₆-C₁₈-алкил метакрилатом.

Ингибиторы парафинов, получаемые методом привитой полимеризации согласно уровню техники, обычно используют в качестве компонента состава в органических, в основном ароматических растворителях. Из-за требуемой для эффективности этих составов структурных элементов парафина и, как правило, высокой молекулярной массы, концентрированные растворы этих полимеров характеризуются присущими им температурами застывания, которые часто бывают выше температуры окружающей среды там, где они используются. Проблемой является то, что концентраты часто характеризуются неадекватной текучестью даже при температурах ниже 25°C. Особую остроту эта проблема приобретает при температуре ниже 20°C и, в особенности, ниже 15°C и, в особенности, ниже 10°C. Такие низкие температуры часто наблюдаются в случае хранения в необогреваемых резервуарах, что часто имеет место в изолированных производственных зонах или в терминалах, а также если присадки используют при глубоководной добыче. Следовательно, для непрерывного использования при низких температурах требуется значительное разбавление присадок и (или) нагрев трубопроводов для продукции. Поскольку оба этих способа ведут к нежелательным дополнительным расходам и неудобству, сделано предложение понизить температуру застывания, характерную для ингибиторов парафинов.

WO 2014/095412 алкил(мет)акрилатов в присутствии по меньшей мере одного сложного эфира этилена и винила в качестве сополимера. Используемые алкил(мет)акрилаты представляют собой смесь (A1a) 50-99 молярн.% по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата с линейным C₁₂-C₆₀-алкильным радикалом и (A1b) от 1 до 49 молярн.% по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата с линейным C₁-C₁₁-алкильным радикалом, разветвленным C₄-C₆₀-алкильным радикалом и (или) циклическим C₅-C₂₀-алкильным радикалом. Эти композиции жидкие и стабильны как 48% растворы в толуоле при комнатной температуре. Они используются в качестве депрессанта температуры застывания в сырой нефти, минеральных маслах и продуктах минеральных масел. Если требуется, полимеры могут содержать дополнительные мономеры A2, которые не соответствуют определению мономеров A1a и A1b. В списке необязательным мономеров упоминаются (мет)акрилаты, содержащие радикалы фенила, 4-метилфенила, бензила и 2-фенилэтила.

WO 2017/108361 алкил(мет)акрилата, содержащего от 16 до 40 атомов углерода в составе радикала спирта, и сложного (мет)акрилового эфира C₈-C₂₂-спирта, содержащего C₆-C₂₀-алкильный радикал в положении 2 относительно гидроксильной группы, в присутствии этиленового сополимера. Они используются в качестве депрессантов температуры застывания сырой нефти, минеральных масел и продуктов минеральных

масел. При необходимости алкил(мет)акрилаты могут содержать до 40 масс.% других мономеров. Список таких дополнительных сомономеров также включает бензилакрилат.

В соответствии с WO 2014/095412 и также WO 2017/108361, свойства текучести ингибиторов парафинов при низкой температуре улучшаются при включении сложных (мет)акриловых эфиров короткоцепочечных и (или) разветвленных жирных спиртов. Однако, обнаружено, что способность таких ингибиторов парафинов с короткоцепочечными и (или) разветвленными алкильными радикалами к сокристаллизации с н-парафинами, которые выпадают в осадок из парафиновых углеводородных масел в ходе охлаждения, слабее, чем для ингибиторов парафинов, содержащих практически линейные длинноцепочечные алкильные радикалы. Особенно в случае относительно высокой доли короткоцепочечных и (или) разветвленных алкильных радикалов это ведет к уменьшению эффективности и требует более высокой концентрации ингибитора парафинов для задания требуемой температуры застывания углеводородного масла; однако, иногда не удается достичь температуры застывания, достижимой для ингибиторов парафинов с практически линейными алкильными цепями.

Следовательно, был проведен поиск ингибиторов парафинов для парафиновых углеводородных масел, легко текучих и поддающихся перекачиванию в виде концентратов при температурах ниже 20°C, особенно ниже 15°C и в частности ниже 10°C. В то же время, они должны продемонстрировать эффективность, по меньшей мере сопоставимую с известными присадками, и, предпочтительно, более высокую эффективность. Присадки и особенно их концентраты должны сохранять свои эксплуатационные и физические свойства, такие как в частности текучесть, в течение длительного периода от нескольких дней до недель, даже при низких температурах. Для достижения немедленного очень существенного понижения температуры застывания после добавления в качестве присадки обработанного парафинового углеводородного масла было бы также желательно улучшить смешиваемость ингибиторов парафинов с обрабатываемым углеводородным маслом, особенно при низких температурах. Поскольку известно, что ингибиторы парафинов из уровня техники, особенно представляющие собой привитые полимеры сополимеров этилена и алкил(мет)акрилатов, характеризуются высокими температурами застывания, целью настоящего изобретения было получение ингибиторов парафинов с низкой температурой застывания.

К удивлению было обнаружено, что полимерные композиции, получаемые свободно-радикальной полимеризацией смесей алкил(мет)акрилатов, производных от линейных C₁₆-C₄₀-жирных спиртов и производных (мет)акриловой кислоты с ароматическим радикалом в присутствии сополимеров этилена и ненасыщенных сложных

эфиров, являются легко текучими и поддающимися перекачиванию даже при низких температурах и одновременно обеспечивают практически превосходное снижение температуры застывания парафиновых углеводородных масел, таких как сырая нефть и получаемые из сырой нефти продукты. Дополнительно, они характеризуются улучшенной смешиваемостью с углеводородными маслами, особенно при низких температурах. Концентраты этих полимерных композиций в органических растворителях остаются легко текучими даже после продолжительного хранения.

Прежде всего, в настоящем изобретении предлагается полимерная композиция, получаемая свободно-радикальной полимеризацией следующих веществ:

А) 95-40 масс.% смеси мономеров, содержащей:

Аi) 65-98 масс.% по меньшей мере алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C_{16} - C_{40} -алкильный радикал, и

Аii) 2-35 масс.% по меньшей мере одного сомономера, выбранного из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и содержащего возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида

в присутствии

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера.

Во-вторых, в настоящем изобретении предлагается концентрированная полимерная композиция, содержащая следующие компоненты:

I) полимерная композиция, получаемая свободно-радикальной полимеризацией следующих веществ:

А) 95-40 масс.% смеси мономеров, содержащей:

Аi) 65-98 масс.% по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C_{16} - C_{40} -алкильный радикал, и

Аii) 2-35 масс.% по меньшей мере одного сомономера, выбранного из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и содержащего возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида

в присутствии

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера,

а также

II) органический растворитель (С)

В-третьих, в изобретении предлагается способ получения полимерных композиций, при котором смеси A_i и A_{ii} полимеризуют в присутствии В и, при необходимости, органического растворителя, путем добавления инициатора свободно-радикальной полимеризации.

В-четвертых, в изобретении предлагается способ снижения собственной температуры застывания полимерных композиций, которые представляют собой привитые полимеры этиленовых сополимеров с алкил(мет)акрилатами, путем свободно-радикальной полимеризации:

А) 95-40 масс.% смеси мономеров, содержащей по меньшей мере один алкил(мет)акрилат A_i с линейным C_{16} - C_{40} -алкильным радикалом в количестве 65-98 масс.% от общей массы смеси мономеров А), в присутствии:

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера, характеризующегося тем что:

- от 2 до 35 масс.% от общей массы смеси мономеров А) по меньшей мере одного сомономера A_{ii} , который выбран из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и который содержит возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной или амидной группой (мет)акрилата или (мет)акриламида, добавляют к смеси мономеров А) до начала свободнорадикальной полимеризации.

В-пятых, в изобретении предлагается применение полимерной композиции по первому пункту предмета изобретения для улучшения низкотемпературных свойств, например, для снижения температуры застывания и (или) улучшения диспергируемости парафина в парафиновых углеводородных маслах.

В-шестых, в изобретении предлагаются парафиновые углеводородные масла с улучшенными низкотемпературными свойствами, содержащими полимерную композицию по первому пункту предмета изобретения.

В-седьмых, в изобретении предлагаются применение сомономера A_{ii}) для снижения собственной температуры застывания полимерных композиций, которые являются продуктом полимеризации алкил(мет)акрилатов A_i в присутствии этиленовых сополимеров В), где A_{ii}) используют в количестве 2 – 35 масс.% от общей массы смеси мономеров A_i) и A_{ii}) совместно с 65 – 98 масс.% A_i), в ходе свободно-радикальной полимеризации:

А) 95-40 масс.% смеси мономеров A_i) и A_{ii}), в присутствии

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера, и где

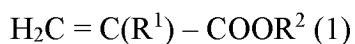
A_i) содержит по меньшей мере один алкил(мет)акрилат с линейным C_{16} - C_{40} -

алкильным радикалом и

Aii) представляет собой по меньшей мере один сомономер, который выбран из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и который содержит возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида.

Фраза «алкил(мет)акрилат» здесь охватывает сложные эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты. Фраза «(мет)акриламид» здесь охватывает амиды акриловой кислоты и метакриловой кислоты. Фраза «(мет)акриловая кислота» здесь охватывает акриловую кислоту и метакриловую кислоту.

Мономеры A_i представляют собой сложные эфиры (мет)акриловой кислоты и линейных жирных спиртов, содержащих от 16 до 40 атомов углерода в составе алкильного радикала. Предпочтительный мономер A_i характеризуется общей формулой (1)



где

R¹ представляет собой H или метильную группу и предпочтительно H и

R² представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 16 до 40 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 18 до 36 атомов углерода, более предпочтительно содержащий от 18 до 30 атомов углерода, и особо предпочтительно содержащий от 18 до 26 атомов углерода, например, от 16 до 30 атомов углерода, от 16 до 36 атомов углерода или от 18 до 40 атомов углерода.

Предпочтительными мономерами A_i являются сложные эфиры акриловой кислоты, где R¹ представляет собой водород.

Примерами предпочтительных радикалов R² являются радикалы 1-гексадецил, 1-октадецил, 1-нонадецил, 1-эйкозил, 1-генэйкозил, 1-докозил, 1-тетракозил, 1-гексакозил, 1-октакозил и 1-триконтил. Примерами предпочтительных мономеров A_i являются гексадецилакрилат, октадецилакрилат, нонадецилакрилат, эйкозилакрилат, генэйкозилакрилат, докозилакрилат, тетракозилакрилат и гексакозилакрилат.

Особое предпочтение уделяется применению смесей различных алкил(мет)акрилатов A_i. Например, возможно использовать смеси, в которых R² представляет радикалы C₁₆ и C₁₈ или представляет радикалы C₁₈, C₂₀ и C₂₂. В соответствии с предпочтительным воплощением, по меньшей мере один из используемых алкил(мет)акрилатов A_i представляет собой 1-докозил акрилат, то есть R² является линейным алкильным радикалом, содержащим 22 атома углерода. В соответствии с особенно предпочтительным воплощением, по меньшей мере 20 масс.% и особенно по

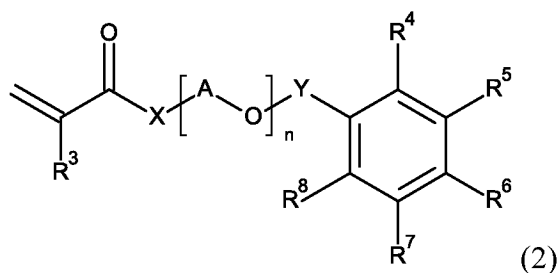
меньшей мере 25 масс.% используемых алкил(мет)акрилатов A_i представляет собой 1-докозилакрилат. В соответствии с предпочтительным воплощением, используются смеси, содержащие 1-октадецил(мет)акрилат, 1-эйкозил(мет)акрилат и 1-докозил(мет)акрилат. Смеси различных (мет)акрилатов получают, например, этерифицируя соответствующие смеси жирных спиртов акриловой кислотой или метакриловой кислотой. В некоторой степени они также коммерчески доступны. Так же, как и упомянутые $C_{18}/C_{20}/C_{22}$ (мет)акрилаты, они могут также содержать небольшие количества (мет)акрилатов с более высоким или более низким числом атомов углерода в качестве побочных продуктов. Например, это может включать смеси, содержащие от 30 до 50 масс.% 1-октадецил(мет)акрилата, от 10 до 20 масс.% 1-эйкозил(мет)акрилата и от 30 до 60 масс.% 1-докозил(мет)акрилата. Особое предпочтение уделяется смесям упомянутых выше акрилатов.

В соответствии с предпочтительным воплощением, сомомеры A_{ii} получают из сложных эфиров и амидов (мет)акриловой кислоты с ароматическими соединениями, содержащими гидроксильные группы или аминогруппы. Предпочтительные ароматические соединения содержат 1 или более ароматический цикл, например, 1, 2, 3 или 4 ароматических цикла, каждый из которых содержит $4n+2\pi$ электронов (ароматическая система). Помимо атомов углерода, ароматическая система может также содержать один или более гетероатомов, например, 1, 2 или 3 гетероатома. Предпочтительными гетероатомами здесь являются азот и кислород, в особенности азот. Если ароматическое соединение содержит два или более ароматических цикла, они в соответствии с предпочтительным воплощением конденсированы. В соответствии с еще более предпочтительным воплощением, ароматические циклы связаны друг с другом через связь C-C или через алкиленовый радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, и, более предпочтительно, содержащий 1 или 2 атома углерода. Предпочтительные ароматические системы содержат от 6 до 30 атомов углерода или от 5 до 29 атомов углерода и один атом азота, или от 3 до 28 атомов углерода и 2 атома азота. Примерами предпочтительным радикалов арила являются радикалы фенил, пиридил, нафтил, антрил, фенантрил, бифенил, кумилфенил, дистерилфенил и тристирилфенол. Особенно предпочтительной ароматической системой является фенильный радикал.

Ароматическая система предпочтительно содержит только одну гидроксильную или аминогруппу. Более предпочтительно, гидроксильные и также аминогруппы связаны с ароматической системой посредством связывающих элементов, содержащих один или более атомов углерода.

Особенно предпочтительные сомомеры A_{ii} характеризуются общей формулой

(2)



где

 R^3 представляет собой водород или метил,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, C_1 - C_4 -алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикал или циано, нитрогруппу, галоген или сульфонат,

 X представляет собой кислород или NR^9 ,

A представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода,

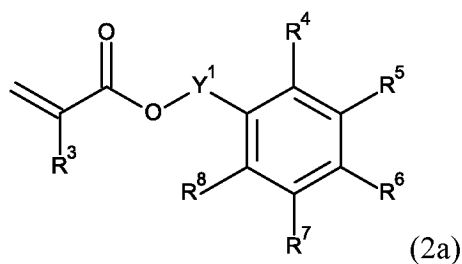
n 0 или целое число от 1 до 10, причем если $n = 1$, Y не является одинарной связью между ароматической системой и кислородом оксиалкиленовой группы,

Y представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода, карбонильную группу, группу формулы $-C(=O)-R^{10}$ -, одинарную связь между ароматической системой и кислородом оксиалкиленовой группы или полиоксиалкиленовой группы или, если $n = 0$, то это одинарная связь между ароматической системой и X ;

 R^9 представляет собой водород или C_1 - C_{20} -алкильный радикал и

R^{10} представляет собой одинарную связь, алкиленовую группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода.

В соответствии с первым особенно предпочтительным воплощением, (мет)акриловая сложноэфирная группа $CH_2=C(R^3)-C(=O)-O-$ и ароматическая система сомономера Aii связаны посредством алкиленовой группы, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, или алкениленовой группы, содержащей от 3 до 10 атомов углерода. Предпочтительными связывающими элементами для Y являются алкиленовый радикал, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, например, метиленовая, этиленовая или пропиленовая группы, и алкениленовая группа, содержащая от 3 до 4 атомов углерода, например, пропениленовая группа. В соответствии с этим воплощением, сомомеры Aii предпочтительно характеризуются структурной формулой 2a



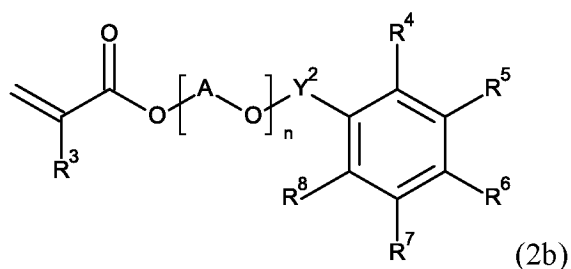
где

R^3 представляет собой водород или метил,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, C_1 - C_4 -алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикал или циано, нитрогруппу, галоген или сульфат,

Y^1 представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода.

В соответствии с вторым особенно предпочтительным воплощением, (мет)акриловая сложноэфирная группа $CH_2=C(R^3)-C(=O)-O-$ и ароматическая система сомомера Aii связаны посредством поли(оксиалкиленовой) группы. В соответствии с этим воплощением, сомомеры Aii предпочтительно характеризуются структурной формулой 2b



где

R^3 представляет собой водород или метил

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, C_1 - C_4 -алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикал или циано, нитрогруппу, галоген или сульфат

A представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода,

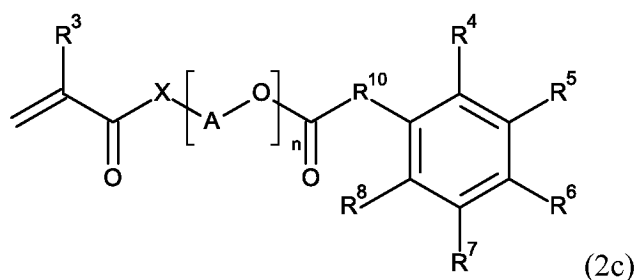
n целое число от 2 до 10 и

Y^2 представляет собой одинарную связь между ароматической системой и кислородом полиоксиалкиленовой группы, или алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода

Предпочтительные поли(оксиалкиленовые) группы получают, например, алкоксилацией гидроксильной группы, связанной непосредственно с ароматической

системой, где Y^2 представляет собой одинарную связь, или также гидроксильной группы, связанной с ароматической системой посредством C_1 - C_{10} -алкиленовой группы или C_3 - C_{10} -алкениленовой группы и предпочтительно посредством C_1 - C_4 -алкиленовой группы. Уровень алкоксилирования n предпочтительно от 1 до 10 моль алкиленоксида на гидроксильную группу и более предпочтительно от 1 до 4 моль алкиленоксида на гидроксильную группу. Предпочтительными алкиленоксидами являются этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид и их смеси.

В соответствии с дополнительным, особо предпочтительным воплощением связывающий элемент между ароматической системой и оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группой $-[A-O]_n$ представляет собой карбонильную группу. В соответствии с этим воплощением ароматическая система и (поли)оксиалкиленовая группа последовательно связываются через еще одну сложноэфирную группу. В соответствии с этим воплощением, сомомеры A_{ii} предпочтительно характеризуются структурной формулой 2с



где

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X, A и R^{10} определены выше и n целое число от 1 до 10.

Это воплощение охватывает, например, сложные эфиры алкоксилатов ароматических карбоновых кислот с (мет)акриловой кислотой. В случае предпочтительных карбоновых кислот карбоксильная группа может быть связана непосредственно с ароматической системой, или может быть связана с ней посредством связывающего элемента R^{10} , например, алкиленовой группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, или алкениленовой группы, содержащей от 3 до 6 атомов углерода. Примеры предпочтительных ароматических карбоновых кислот представляют собой бензойную кислоту, никотиновую кислоту, фенилуксусную кислоту и коричную кислоту.

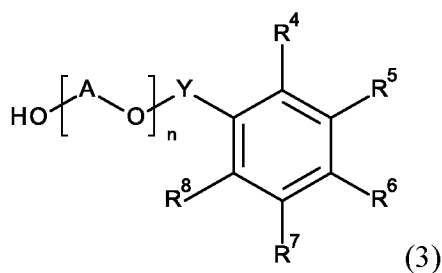
В соответствии с предпочтительным воплощением, ароматическая система содержит от одного до четырех дополнительных заместителей, более предпочтительно от 1 до 2 и, в особенности, один дополнительный заместитель. Предпочтительными заместителями являются алкильные радикалы, C_1 - C_4 -алкиларильные радикалы, оксиалкильные радикалы, галогены и циано, нитро, сульфонатные группы.

Предпочтительные алкильные радикалы содержат от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно, от 1 до 10 атомов углерода, в особенности от 1 до 4 атомов углерода. Алкильные радикалы могут быть линейными или, если алкильная группа содержит три или более атомов углерода, разветвленными. Примерами предпочтительных алкильных групп являются радикалы метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, октил, нонил, децил, додецил, тридецил, а также алкильные радикалы, производные от высших гомологов пропена и бутена, и их смеси. Предпочтительные оксиалкильные радикалы содержат C₁-C₆-алкильные радикалы, связанные с ароматической системой посредством атома кислорода, например, метокси или этокси радикал. Примерами предпочтительных ароматических систем, содержащих дополнительный заместитель, являются трет-бутилфенол, ди-трет-бутилфенол, нонилфенол, карданол, метоксифенол и этоксифенол. Предпочтительные алкиларильные радикалы содержат дополнительный арильный радикал, связанный с ароматической системой посредством C₁-C₄-алкиленового радикала. Примером предпочтительного алкиларильного радикала является радикал стирала.

Примерами предпочтительных сомономеров, содержащих возможно замещенную ароматическую систему, связанную с (мет)акриловой сложноэфирной группой или с (мет)акриламидом через алкилен, алкенилен, оксиалкилен или полиоксиалкилен, являются бензилакрилат, 2-фенилэтилакрилат, циннамиракрилат, бензилакриламид, бензилметакрилат, 2-фенилэтилметакрилат, циннамилметакрилат, бензилметакриламид, сложные эфиры (мет)акриловой кислоты с алкоксилатами фенола, а также C₁-C₂₀-алкилфенолов с 1 – 20 моль и предпочтительно 2 – 10, например, 1 – 10 или 2 – 20 моль этиленоксида, пропиленоксида и (или) бутиленоксида, и сложные эфиры гидроксиэтил(мет)акрилата с бензойной кислотой, метилбензойной кислотой (толуиловой кислотой) или фенилуксусной кислотой или гидроксипропил(мет)акрилата с бензойной кислотой, метилбензойной кислотой или фенилуксусной кислотой.

В соответствии с дополнительными предпочтительными воплощениями, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ одновременно представляют собой H.

Предпочтительные сомомеры Aii можно получить известными способами, и они в большинстве случаев также доступны коммерчески. Например, сомомеры Aii, содержащие группы (мет)акрилата, можно получить путем этерификации (мет)акриловой кислоты ароматическим соединением, которое содержит гидроксильную группу и характеризуется формулой (3)



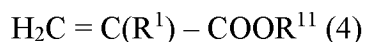
где A, Y, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ и n определены выше. Особенно предпочтительными спиртами в данном случае являются бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, циннамиловый спирт, фенол и C₁-C₂₀-алкилфенолы. Предпочтительные (мет)акриламиды получают, например, конденсацией (мет)акриловой кислоты с соответствующими арил- или арилалкиламинами, например, с бензиламином, 2-фенилэтиламином и 1-фенилэтиламином.

Смесь мономеров A) содержит 65 – 98 масс.%, предпочтительно 70 – 95 масс.% и особенно 75 – 90 масс.%, например 65 – 95 масс.%, 65 – 90 масс.%, 70 – 98 масс.%, 70 – 90 масс.%, 75 – 98 масс.% или 75 – 95 масс.%, по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата Ai. Дополнительно она содержит 2 – 35 масс.%, более предпочтительно 2 – 30 масс.% и особенно 5 – 25 масс.%, например 2 – 40 масс.%, 1 – 25 масс.%, 2 – 25 масс.%, 5 – 35 масс.% или 5 – 30 масс.%, по меньшей мере одного алкил(мет)акрилат Aii, в каждом случае относительно общей массы смеси мономеров A). В соответствии со специфическим воплощением алкил(мет)акрилат Ai и алкил(мет)акрилат Aii добавляют в количестве до 100%.

Так же, как и мономеры Ai и Aii, полимер A) может при необходимости включать дополнительные структурные единицы, производные от одного или более моноэтиленненасыщенных мономеров Aiii. Мономеры Aiii отличаются от мономеров Ai и Aii. С помощью дополнительных мономеров Aiii возможно дополнительно модифицировать свойства полимеров по изобретению и свойства составов, содержащих эти полимеры, а также скорректировать требуемые свойства.

Доля дополнительных моноэтиленненасыщенных соединений Aiii предпочтительно менее 20 масс.%, более предпочтительно менее 10 масс.%, и особенно менее 5 масс.%, в каждом случае относительно общей массы смеси мономеров A). В соответствии с особенно предпочтительными воплощениями, полимер по изобретению не содержит дополнительных мономеров Aiii.

Подходящими дополнительными этиленненасыщенными соединениями Aiii являются, например, этиленненасыщенные сложные эфиры общей формулы (4)



где

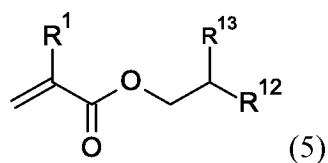
R^1 представляет собой водород или метил, и

R^{11} представляет собой линейный алкильный радикал, содержащий от 1 до 11, предпочтительно от 2 до 10 и особенно от 2 до 6 атомов углерода, разветвленный алкильный радикал, содержащий от 4 до 17, предпочтительно от 4 до 16, более предпочтительно от 4 до 15 атомов углерода, или циклический алкильный радикал, содержащий от 5 до 20, предпочтительно от 6 до 12, более предпочтительно от 6 до 10 атомов углерода.

Примеры линейных алкильных радикалов R^{11} включают радикалы метил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил, н-ундецил и н-додецил, предпочтение уделяется радикалам н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил и н-децил, особое предпочтение уделяется радикалам этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил и н-гексил, и наиболее предпочтительны радикалы н-бутил. Примерами подходящих алкил(мет)акрилатов с линейным алкильным радикалом являются этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, пентил(мет)акрилат и гексил(мет)акрилат.

В качестве разветвленных алкильных радикалов R^{11} можно использовать радикалы, разветвленные в одной или нескольких точках. Примеры разветвленных алкильных радикалов R^{11} включают радикалы изобутил, трет-бутил, 2,2'-диметилпропил, 2-этилгексил, 2-пропилгептил, изо-нонил, изо-децил, изо-тридецил, изогептадецил, а также алкильные радикалы, производные от олигомеров пропена, н-бутена и изобутена, такие как радикалы трипропенил, тетрапропенил, пентапропенил, трибутенил и тетрабутенил. Предпочтение уделяется радикалам трет-бутил, 2-этилгексил, 2-пропилгептил, а также тетрапропенил и трибутенил. Примерами подходящих алкил(мет)акрилатов с разветвленным алкильным радикалом является трет-бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, 2-пропилгептил(мет)акрилат, а также тетрапропенил(мет)акрилат и трибутенил(мет)акрилат.

Дополнительные алкил(мет)акрилаты, предпочтительные в качестве дополнительного сомомера Aiii, имеют общую формулу (5)



где

R^1 представляет собой водород или метил, и

R^{12} и R^{13} независимо представляют собой насыщенный линейный алкильный радикал, содержащий от 6 до 20 атомов углерода, и сумма атомов углерода в R^{12} и R^{13}

находится в диапазоне от 16 до 40.

Предпочтительно, алкил(мет)акрилаты формулы (5) получают из $C_8 - C_{22}$ спиртов, содержащих алкильный радикал с 6 - 20 атомами углерода в положении 2 относительно гидроксильной группы. Предпочтительные спирты для получения сложных эфиров формулы (5) содержат всего от 18 до 36 и особенно от 18 до 32 атомов углерода, это означает, что общая сумма числа атомов углерода в радикалах R^{12} и R^{13} предпочтительно составляет от 16 до 34 и особенно от 16 до 30. Предпочтительно, алкильные радикалы R^{12} и R^{13} алкил(мет)акрилатов формулы (5) имеют другое число атомов углерода. В соответствии с особенно предпочтительным воплощением, один из радикалов R^{12} и R^{13} содержит на четыре атома углерода больше, чем другой. Эти 2-алкил-1-алканолы также называют спиртами Гербе. Особое предпочтение уделяется упомянутым выше алкилакрилатам Aiii.

Циклические алкильные радикалы R^{11} могут быть моноциклическими или полициклическими; предпочтительно они моно- или бициклические. Они также могут быть замещены линейными и (или) разветвленными алкильными радикалами. Примеры циклических алкильных радикалов R^{11} включают радикалы циклопентил, циклогексил, 4-метилциклогексил, циклогептил, бицикло[2.2.1]гептил, бицикло[2.2.2]октил или 2-(1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептил. Примерами подходящих алкил(мет)акрилатов с циклическим алкильным радикалом являются циклогексил(мет)акрилат и бицикло[2.2.1]гептил(мет)акрилат.

Дополнительными примерами ненасыщенных по этилену соединений Aiii являются виниловые сложные эфиры карбоновых кислот, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, α -олефины, содержащие от 6 до 40 атомов углерода, винилароматические соединения, ненасыщенные по этилену дикарбоновые кислоты и их ангидриды, а также сложные эфиры $C_{10}-C_{30}$ жирных спиртов, акриловой кислоты, метакриловой кислоты и особенно ненасыщенные по этилену соединения, содержащие дополнительные функциональные группы, например, гидроксиэтилакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксибутилакрилат, диметиламиноэтилакрилат, перфторалкилакрилат, винилметоксиацетат, изомеры винилпиридина и его производных, N-винилпирролидон и (мет)акриламид и его производные, такие как N-алкил(мет)акриламиды с C_1-C_{20} -алкильными радикалами.

В соответствии с изобретением также возможно использовать смеси двух или более ненасыщенных по этилену соединений Aiii. Если используются смеси различных мономеров Aiii, общее их количество находится в диапазоне, описанном для Aiii.

Если в смеси мономеров A) присутствует дополнительный мономер Aiii, смесь

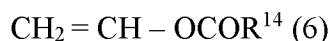
мономеров А) содержит предпочтительно 65 - 98%, в частности 70 - 95% и особенно 75 - 90 масс.%, например, 65 – 95 масс.%, 65 - 90 масс.%, 70 – 98 масс.%, 70 - 90 масс.%, 75 – 98 масс.% или 75 – 95 масс.% по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата A_i , относительно общей массы смеси мономеров А).

В присутствии дополнительного мономера A_{iii} алкил(мет)акрилаты А) дополнительно предпочтительно содержат 1 - 34%, в частности 2 - 28% и в особенности 5 - 20 масс.%, например, 1 – 28 масс.%, 5 - 20 масс.%, 2 – 34 масс.%, 2 - 20 масс.%, 5 – 34 масс.% или 5 – 28 масс.% по меньшей мере одного производного A_{ii} (мет)акриловой кислоты в ароматическом радикалом, относительно общей массы смеси мономеров А).

При наличии дополнительного мономера A_{iii} он присутствует в смеси мономеров А) предпочтительно в количестве 1 - 20 масс.%, более предпочтительно 2 - 15 масс.% и особенно в количестве 5 - 10 масс.%, например, в количестве 1 – 15 масс.%, 1 - 10 масс.%, 2 - 20 масс.%, 2 - 10 масс.%, 5 - 20 масс.% или 5 – 15 масс.%, относительно общей массы смеси мономеров А).

Предпочтительные сополимеры этилена (В) представляют собой сополимеры этилена с ненасыщенными по этилену сложными эфирами, простыми эфирами и (или) алкенами. Особенно подходящими являются сополимеры, которые содержат, помимо этилена, 4-18 молярн.%, в частности 7-15 молярн.% и особенно 8-14 молярн.%, например, 4-17 молярн.%, 4-14 молярн.%, 7-18 молярн.%, 7-14 молярн.%, 8-18 молярн.% или 8-15 молярн.%, по меньшей мере одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного эфира, алкилвинилового простого эфира и (или) алкена. Предпочтительными сомономерами являются виниловые сложные эфиры, акриловые сложные эфиры и (или) метакриловые сложные эфиры. Если этиленовый сополимер должен содержать два (терполимер) или больше различных сомономеров, например, три (тетраполимер) или четыре (пентаполимер), указанное выше молярное содержание сомономера относится к общей сумме всего содержания сомономеров.

Предпочтительные для сополимеризации с этиленом виниловые сложные эфиры описываются формулой (6)



где

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

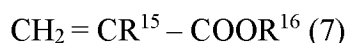
Алкильный радикал может быть линейным или разветвленным. В соответствии с предпочтительным воплощением, это линейные алкильные радикалы, содержащие от 1 до 18 атомов углерода, например, C_1 - C_{16} -алкильные или C_1 - C_{12} -алкильные радикалы. В

соответствии с дополнительным предпочтительным воплощением, R^{14} представляет собой разветвленный алкильный радикал, содержащий от 3 до 30 атомов углерода и предпочтительно содержащий от 5 до 16 атомов углерода, например, содержащие от 5 до 30 или от 3 до 16 атомов углерода. Особенно предпочтительные виниловые сложные эфиры получают из вторичных и особенно третичных карбоновых кислот, разветвление в которой происходит по альфа-положению относительно карбонильной группы. В данном случае особенно предпочтительны виниловые сложные эфиры третичных карбоновых кислот, которые также называют виниловыми эфирами версатиковой кислоты и которая содержит неоалкильные радикалы с 5 – 11 атомами углерода, особенно с 8, 9 или 10 атомами углерода. В соответствии с дополнительным воплощением, упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или более гидроксильной группой.

Примеры предпочтительных виниловых сложных эфиров включают винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилизобутират, винилгексаноат, винилгептаноат, винилоктаноат, винилпивалат, винил-2-этилгексаноат, виниллаурат, винилстеарат и версатиковые эфиры, такие как винилнеонаноат, винилнеодеканоат, винилнеоундеканоат. Особенно предпочтительным сложным виниловым эфиром является винилацетат.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением этиленовые сополимеры В) содержат винилацетат и по меньшей мере один другой виниловый сложный эфир формулы 6, где R^{14} представляет собой C_4 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, особенно C_6 - C_{12} -алкил, например, C_4 - C_{12} -алкил. Другие предпочтительные виниловые сложные эфиры здесь представляют собой описанные выше виниловые эфиры с указанным диапазоном длины цепи, например, винилбутират, винилизобутират, винилгексаноат, винилгептаноат, винилоктаноат, винилпивалат, винил-2-этилгексаноат, виниллаурат, винилстеарат и версатиковые эфиры, такие как винилнеонаноат, винилнеодеканоат, винилнеоундеканоат.

Акриловые и метакриловые сложные эфиры, предпочтительные для сополимеризации с этиленом, описываются формулой (7)



где

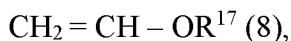
R^{15} представляет собой водород или метил и

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

Алкильные радикалы R^{16} могут быть линейными или разветвленными. В соответствии с предпочтительным воплощением, они линейны. В соответствии с другим

предпочтительным воплощением, их точка ветвления находится на атоме углерода, соседнем со сложноэфирной группой. Подходящие акриловые эфиры включают, например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, н- и изобутил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, додецил(мет)акрилат, тетрадецил(мет)акрилат, гексадецил(мет)акрилат, октадецил(мет)акрилат и смеси этих сомономеров.

Алкилвиниловые простые эфиры, предпочтительные для сополимеризации с этиленом, описываются формулой (8)



где

R^{17} представляет собой C_1 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, особенно C_6 - C_{12} -алкил.

Алкильные радикалы R^{17} могут быть линейными или разветвленными. Примеры включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир.

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

Алкильные радикалы R^{14} , R^{16} и R^{17} могут независимо содержать в незначительных количествах функциональные группы, например, амино, амидо, нитро, циано, гидроксильная, кето, карбонильная, карбоксильная, сложноэфирная, сульфогруппа и (или) атомы галогенов, если они не влияют значительно на углеводородный характер упомянутых радикалов. Более предпочтительно, алкильные радикалы R^{14} , R^{16} и R^{17} могут независимо содержать не более одной упомянутой функциональной группы.

Особо предпочтительные терполимеры содержат, помимо этилена, 3 - 15 молярн.%, особенно 5 - 13 молярн.%, например 3 - 13 молярн.% или 3 - 15 молярн.%, винилацетата и 0,1 - 12 молярн.%, в частности 0,2 - 10 молярн.% и особенно 0,5 - 8 молярн.%, например 0,1 - 10 молярн.%, 0,1 - 8 молярн.%, 0,2 - 12 молярн.%, 0,2 - 8 молярн.%, 0,5 - 12 молярн.% или 0,5 - 10 молярн.% по меньшей мере винилового сложного эфира с длинной цепью, (мет)акрилового сложного эфира и (или) алкена (термономер), где общее содержание сомономера находится в диапазоне 4 - 18 молярн.%, предпочтительно 7 - 15 молярн.%, например 4 - 17 молярн.%, 4 - 14 молярн.%, 7 - 18

молярн.%, 7 - 14 молярн.%, 8 - 18 молярн.% или 8 - 15 молярн.%. Особенно предпочтительными термономерами в данном случае являются винил 2-этилгексаноат, винилнеонаноат, винилнеодеcanoат, 2-этилгексилакрилат, 2-пропилгептилакрилат и 4-метил-2-пропилгексилакрилат.

Дополнительные особенно предпочтительные сополимеры содержат, помимо этилена и 3 - 15 молярн.%, особенно 5 - 13 молярн.%, например 3 - 13 молярн.% или 5 - 15 молярн.%, виниловых эфиров, 0,1 - 6 молярн.%, предпочтительно 0,2 - 5 молярн.%, например 0,1 - 5 молярн.%, или 0,2 - 6 молярн.% по меньшей мере одного олефина, содержащего от 3 до 8 атомов углерода, такого как пропен, бутен, изобутен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен, норборнен и (или) стирен.

Примеры подходящих терполимеров содержат, помимо этилена, два различных виниловых сложных эфира, два различных алкил(мет)акрилата, один виниловый сложный эфир и один алкил(мет)акрилат, один виниловый сложный эфир и один олефин или один алкил(мет)акрилат и один олефин.

Численное среднее значение молекулярной массы сополимеров этилена В) предпочтительно находится в диапазоне 1000 – 100 000, и особенно 2500 – 50 000, например, 1000 – 50 000 или 2500 – 100 000 г/моль. Значения MFI_{190} сополимеров этилена В), измеренные согласно DIN 53735 при 190°C и примененной массе 2,16 кг, предпочтительно находятся в диапазоне 0,1 – 1200 г/10 мин, и в особенности 1 - 900 г/10 мин, например, 0,1 – 900 г/10 мин или 1 – 1200 г/10 мин. Уровни ветвления, определенные методом 1H ЯМР спектроскопии, предпочтительно находятся в диапазоне 1 – 9 $CH_3/100$ CH_2 групп, особенно 2 - 6 $CH_3/100$ CH_2 групп, например, 1 – 6 $CH_3/100$ CH_2 групп или 2 – 9 $CH_3/100$ CH_2 групп, которые не происходят из сомономеров.

В соответствии с предпочтительным воплощением, используют смеси двух или более указанных выше сополимеров этилена. Исходные полимеры смесей предпочтительно отличаются, по меньшей мере, по одной характеристике. Например, они могут содержать различные сомомеры или отличаться различным содержанием, молекулярной массой и (или) уровнем ветвления сомономеров. В предпочтительных смесях каждый индивидуальный сополимер этилена характеризуется массовой долей по меньшей мере 5 масс.%, относительно общей массы В).

Сополимеры В) готовят известными способами (в этом отношении см., например, Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie [Энциклопедия Ульмана по промышленной химии], 5 е издание, том. А 21, стр. 305 - 413). Подходящими способами является полимеризация в растворе, в суспензии, в газовой фазе и блочная полимеризация под высоким давлением. Предпочтение уделяется использованию блочной полимеризации под

высоким давлением, которую проводят при давлении от 50 до 400 МПа, предпочтительно, от 100 до 300 МПа, и температурах от 50 до 350 °С, предпочтительно, от 100 до 300°С. Реакцию сомономеров инициируют введением инициаторов, которые образуют свободные радикалы (инициаторы свободно-радикальной полимеризации). Этот класс веществ включает, например, кислород, гидропероксиды, пероксиды и азо-соединения, например, гидропероксид кумола, трет-бутил гидропероксид, дилауроил пероксид, дибензоил пероксид, бис(2-этилгексил) пероксодикарбонат, трет-бутил пермалеат, трет-бутил пербензоат, дикумил пероксид, трет-бутилкумил пероксид, ди(трет-бутил) пероксид, 2,2'-азобис(2-метилпропанонитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил). Инициаторы используются индивидуально или в составе смеси двух или более веществ в количестве 0,01 - 20 масс.%, предпочтительно 0,05 - 10 масс.%, относительно смеси сомономеров.

Требуемую молекулярную массу, обычно измеряемую по показателю текучести расплава (melt flow index MFI (190°С/2.16 кг) сополимера В), для данной композиции смеси мономеров определяют, меняя реакционные параметры температуру и давление и, возможно, добавляя модераторы. Показано, что полезными модераторами является водород, насыщенные или ненасыщенные углеводороды, например, пропан и пропен, альдегиды, например, пропионовый альдегид, н-масляный альдегид и изомасляный альдегид, кетоны, например, ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и циклогексанон, или спирты, например, бутанол. В зависимости от требуемой вязкости, модераторы используют в количествах до 20 масс.%, предпочтительно 0,05 - 10 масс.%, относительно смеси сомономеров.

Блочную полимеризацию под высоким давлением проводят периодически или непрерывно в известных реакторах с высоким давлением, например, в автоклавах или трубчатых реакторах; трубчатые реакторы оказались особенно полезными. В реакционной смеси могут присутствовать растворители, такие как алифатические углеводороды или смеси углеводородов, толуол или ксилол, хотя режим работы без растворителей оказался особенно полезным. В соответствии с предпочтительным воплощением полимеризации, смесь сомономеров, инициатор и, при использовании, модератор вводят в трубчатый реактор через впускное отверстие и через один или более боковой рукав. Потоки сомономеров в данном случае могут быть различных составов (EP-B-0 271 738).

Полимерные композиции по изобретению получают свободно-радикальной сополимеризацией смеси мономеров А) в присутствии этиленовых сополимеров В). Методы проведения свободно-радикальной полимеризации, в принципе, известны специалистам в данной области техники.

На свободно-радикальную полимеризацию для получения полимерных

композиций по изобретению можно повлиять, например, в случае блочной полимеризации, смешиванием смеси мономеров А) с сополимером этилена В) при перемешивании и нагревании, и проведением полимеризации путем прибавления инициатора свободно-радикальной полимеризации. С учетом вязкости этиленовых сополимеров, на блочную полимеризацию влияют, предпочтительно, при температурах выше температуры плавления этиленового сополимера В), например, выше 60°C, особенно выше 80°C. Особенно полезными оказались температуры в диапазоне 60 - 150°C, в частности, 70 - 140°C и особенно 80 - 120°C, например, 60 - 120°C, 60 - 140°C, 70 - 150°C, 70 - 120°C, 80 - 150°C или 80 - 140°C.

В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения, полимерную композицию по изобретению готовят при помощи свободно-радикальной полимеризации в растворе (полимеризация в растворе). Подходящими растворителями для этой цели являются, в принципе, любые растворители, в которых достаточно растворимы мономеры А), этиленовые сополимеры В) и образующиеся полимерные композиции, или, по меньшей мере, в которых они однородно диспергируются при температуре сополимеризации, даже в требуемой высокой концентрации. Более того, в ходе полимеризации они не должны вступать ни в какие нежелательные реакции. Подходящие растворители, в особенности, не должны подвергаться самополимеризации и должны оказывать минимальный модулирующий эффект/эффект передачи цепи при выбранных условиях полимеризации.

В случае полимеризации в растворе количество растворителя обычно находится в диапазоне 0,1 – 10, предпочтительно, 0,5 – 5 от общего количества А) и В). Более предпочтительно, если доля растворителя в общем количестве А), В) растворителя и любых других присутствующих добавок составляет 35 - 80 масс.% и особенно 40 - 70 масс.%, например, 35-70 масс.% или 40 - 80 масс.%.

Растворители, подходящие для полимеризации в растворе, предпочтительно представляют собой углеводороды, предпочтительно, алифатические, циклоалифатические и (или) ароматические углеводороды и их смеси. Примерами подходящих растворителей являются толуол, ксилол, высшие ароматические или смеси высококипящих углеводородов и (или) изоалифатические растворители или смеси растворителей. В соответствии с предпочтительным воплощением, используемый для полимеризации в растворе растворитель является высококипящим алифатическим углеводородом или смесью таких углеводородов с температурой кипения по меньшей мере 175°C и, предпочтительно, температурой вспышки выше 60°C. Примеры подходящих углеводородов с температурой вспышки выше 60°C включают н-ундекан

(температура вспышки 60°C, температура кипения 196°C) и н-додекан (температура вспышки 71°C, температура кипения 216°C). Предпочтение уделяется использованию технических смесей углеводородов, например, смесей парафиновых углеводородов, смесей парафиновых и нафталиновых углеводородов или смесей изопарафинов. Специалисту в данной области техники понятно, что технические смеси могут еще содержать незначительные количества ароматических или ненасыщенных углеводородов. Содержание ароматических и (или) ненасыщенных углеводородов предпочтительно менее 20 масс.%, часто менее 10 масс.% и в некоторых случаях менее 1 масс.%. Технические смеси насыщенных алифатических растворителей доступны коммерчески, например, это технические смеси серии Shellsol® D, серии Isopar® или серии Exxsol® D. Полимеризация в растворе позволяет получить готовые к использованию содержащие растворители полимерные композиции, которые можно использовать для понижения температуры застывания непосредственно или также после разбавления дополнительным растворителем, без необходимости дальнейших этапов доработки после полимеризации.

В случае полимеризации в растворе предпочтительно прежде всего получить раствор используемых мономеров A_i, A_{ii} и возможно A_{iii}, а также этиленового сополимера (B) в выбранном растворителе. На растворение можно повлиять интенсивным перемешиванием компонентов, например, взбалтывая их. В соответствии с первым предпочтительным воплощением мономеры A_i, A_{ii} и возможно A_{iii} растворяют в растворителе и затем прибавляют этиленовый сополимер (B), возможно, с предварительным разбавлением. В соответствии с другим предпочтительным воплощением, этиленовый сополимер (B) растворяют в растворителе, после чего прибавляют мономеры A_i, A_{ii} и возможно A_{iii}. Растворение можно ускорить, повышая температуру, например, до около 50 - 90°C, и, возможно, даже до температуры кипения растворителя.

В соответствии с особенно предпочтительным воплощением, раствор мономеров A_i и A_{ii} в растворителе, как описано выше, который также пригоден для полимеризации впоследствии, готовят, этерифицируя (мет)акриловую кислоту смесью спирта формулы R²-ОН и ароматического соединения формулы (3), которое содержит гидроксильную группу, в указанном растворителе, и используя полученный раствор для полимеризации после перемешивания с этиленовым сополимером (B). Этерификацию можно проводить способами, в принципе известными специалисту в данной области техники. В случае этерификации с (мет)акриловой кислотой при необходимости можно добавить дополнительные спирты, например, описываемые формулой R¹¹-ОН, что ведет к образованию мономеров A_{iii}. Альтернативно, другие мономеры A_{iii} можно добавить до

или после этерификации.

В соответствии с предпочтительным воплощением, на получение мономеров A_i и A_{ii} и, возможно, других мономеров A_{iii} и их последующую полимеризацию в присутствии этиленового сополимера В) влияет проведение реакции в алифатическом углеводороде или смеси углеводородов с низким модулирующим действием, например, в изопарафиновом растворителе или смеси растворителей с начальной температурой кипения выше 150°C и особенно выше 180°C и температурой вспышки по меньшей мере 60°C . Таким способом упрощаются транспортировка и хранения полимерной композиции.

На свободно-радикальную сополимеризацию можно повлиять, используя разлагающиеся при нагревании инициаторы свободно-радикальной полимеризации. Даже хотя обычно используют только один инициатор, в некоторых случаях оказалось полезным использование смеси двух или более различных инициаторов, например, с различными временами полужизни. Предпочтение уделяется выбору таких инициаторов, чтобы они были растворимы в среде для полимеризации. Предпочтительные инициаторы полимеризации включают маслорастворимые пероксиды и азо-соединения, особенно с периодом полужизни 10 часов при температуре менее 70°C и предпочтительно менее 50°C . Такие инициаторы в принципе известны и коммерчески доступны. Их предпочтительно используют в количествах 0,1 – 2,0 масс.%, например, в количествах 0,2 – 1,5 масс.% относительно мономеров А).

Дополнительно, можно добавить регуляторы молекулярной массы, делая это в принципе известными способами. Примеры регуляторов включают спирты, такие как изопропанол, алкиловый спирт или бутен-2-ол, тиолы, такие как этантиол или додекантиол, и альдегиды, такие как кротоновый альдегид. Количество регуляторов молекулярной массы обычно составляет 1 – 4 масс.%, предпочтительно 1,5 – 3 масс.%, относительно общего количества мономера А).

Свободно-радикальную сополимеризацию иницируют в принципе известными способами, нагревая реакционную смесь. Температура полимеризации должна быть выше требуемой для 10-часового периода полужизни инициатора и обычно составляет по меньшей мере 50°C . Обнаружено, что особенно полезная температура полимеризации находится в диапазоне $50 - 140^{\circ}\text{C}$, особенно $55 - 100^{\circ}\text{C}$. Обычно полимеризацию проводят в принципе известными способами в атмосфере защитного газа, например, азота. Полимеризацию в растворе можно выполнить, предварительно загрузив в подходящий реакционный сосуд раствор исходных материалов, предпочтительно при перемешивании. При необходимости к раствору прибавляют один или более регуляторов молекулярной массы. После достижения требуемой температуры полимеризации к полимеризуемой

смеси прибавляют раствор инициатора. Можно общее количество инициатора прибавить в начале полимеризации, но предпочтительно прибавлять инициатор на протяжении периода от 10 минут до 5 часов, предпочтительно, от 30 минут до 2 часов. Прибавление можно осуществлять заданными порциями или непрерывно. После полного прибавления инициатора обычно следует период дальнейшей полимеризации. Это можно быть, например, период от 0,5 до 5 часов.

Отношение смеси мономеров А) к этиленовому сополимеру В) выбирают в соответствии с требуемыми свойствами синтезируемой полимерной композиции, где доля смеси мономеров А) составляет 40 - 95 масс.%, предпочтительно 50 - 90 масс.%, более предпочтительно 60 - 80 масс.%, например 40 - 90 масс.%, 40 - 80 масс.%, 50 - 95 масс.%, 50 - 80 масс.%, 60 - 95 масс.% или 60 - 90 масс.%, и количество этиленового сополимера В) составляет 5 - 60 масс.%, предпочтительно 10 - 50 масс.% и более предпочтительно 20 - 40 масс.%, например, 5 - 50 масс.%, 5 - 40 масс.%, 10 - 60 масс.%, 10 - 40 масс.%, 20 - 60 масс.% или 20 - 50 масс.%, в каждом случае относительно общей суммы смеси мономеров А) и этиленового сополимера В). В соответствии со специфическим воплощением, количество А) и В) в сумме составляет 100 масс.%. Указанные выше количества А) и В), приводящие к получению композиции по изобретению, относятся к неразбавленной форме, то есть, без растворителей.

Полимерные композиции по изобретению подходят для улучшения низкотемпературных свойств парафиновых углеводородных масел. В особенности они подходят для улучшения низкотемпературных свойств сырой нефти и получаемых из нее парафиносодержащих продуктов, например, тяжелого мазута, бункерного масла и остатков после перегонки. Под сырой нефтью здесь следует понимать минеральные масла, получаемые из скважины. Термин включает также газовый конденсат и битум. Особо преимущественный эффект композиции оказывают на сырую нефть и остатки после ее перегонки. Полимерные композиции по изобретению модифицируют структуру парафинов, которые выпадают в осадок при низких температурах, что снижает температуру застывания парафиновых углеводородных масел.

Полимерную композицию по изобретению используют в качестве холодной присадки, добавляя по меньшей мере одну композицию по изобретению к парафиновому углеводородному маслу. Обычно добавляемые количества составляют от 10 до 10000 м.д. по массе, предпочтительно от 50 до 2000 м.д. по массе, например, от 10 до 2000 м.д. по массе или 50 до 10000 м.д. по массе, относительно полимерной композиции.

Полимерную композицию по изобретению можно использовать как таковую. В соответствии с предпочтительным воплощением изобретения, полимерную композицию

по изобретению используют в качестве концентрата в органическом растворителе. В этом воплощении полимерная композиция содержит органический растворитель или диспергирующее вещество. Так же, как и концентрат, полученный непосредственно при полимеризации в растворе, полимерную композицию можно разбавить дополнительным добавлением растворителя после ее получения. В таком случае полимерная композиция должна находиться в однородно диспергированной форме, предпочтительно в растворенной форме. В принципе, подходящим растворителем является любой растворитель, соответствующий этим требованиям. Возможно также использовать смеси различных растворителей.

Предпочтительными органическими растворителями для применения в качестве компонента концентратов полимерных композиций по изобретению, также как и описанные выше растворители, используемые для полимеризации в растворе, в особенности являются алифатические, циклоалифатические и (или) ароматические углеводороды и смеси углеводородов. Особое предпочтение уделяется растворителям с температурой вспышки выше 60°C, так как при использовании таких растворителей для транспортировки и хранения концентратов необходимо соблюдать меньшее количество ограничений. Предпочтительные растворители также имеют температуру кипения по меньшей мере 175°C.

В соответствии с предпочтительным воплощением, концентраты полимерных композиций по изобретению содержат насыщенный алифатический углеводород в качестве растворителя. Он может быть либо парафиновым, либо нафталиновым, то есть насыщенным циклическим углеводородом. Особое предпочтение уделяется использованию технических смесей углеводородов, например, смеси парафиновых углеводородов, смеси парафиновых и нафталиновых углеводородов или смеси изопарафинов. Специалисту в данной области техники понятно, что технические смеси могут еще содержать незначительные количества других компонентов, например, ароматических или ненасыщенных углеводородов. Технические смеси насыщенных алифатических углеводородов доступны коммерчески, например, это продукты Shellsol[®] D, продукты Isopar[®] или продукты Exxsol[®] D. В качестве смеси алифатических углеводородов подходит также керосин. Особое предпочтение уделяется алифатическим углеводородным смесям с температурой вспышки выше 60°C.

В соответствии с другим предпочтительным воплощением, концентраты полимерных композиций по изобретению содержат ароматический углеводород в качестве растворителя. Примерами предпочтительных ароматических углеводородов является толуол, ксилол, более высоко алкилированные моно- и бициклические

ароматические углеводороды и их смеси. Особенно предпочтительны технические смеси ароматических растворителей, они коммерчески доступны, например, это такие продукты серий Shellsol[®] А и Solvesso[®]. Особое предпочтение уделяется использованию технических смесей ароматических углеводородов с температурой вспышки выше 60°C.

Другими примерами подходящих органических растворителей являются насыщенные алифатические спирты и сложные эфиры алифатических карбоновых кислот и алифатических спиртов. Примеры подходящих спиртов включают алифатические спирты, содержащие по меньшей мере восемь атомов углерода, такие как 1-октанол, 2-этилгексанол, 1-деканол, 1-додеканол и изотридеканол. Примеры подходящих сложных эфиров включают сложные эфиры насыщенных жирных кислот, содержащие по меньшей мере восемь атомов углерода, с насыщенными алифатическими спиртами, содержащими от 1 до 4 атомов углерода, например, метил лаурат или метил стеарат. Технические смеси различных алифатических сложных эфиров коммерчески доступны. В соответствии с дополнительным воплощением по изобретению, можно использовать сложные эфиры алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, например, диалкиловые сложные эфиры циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, такие как диизононилциклогексан-1,2-дикарбоксилат. Особенно предпочтительные растворители имеют температуру вспышки выше 60°C.

Специалист в данной области техники выбирает концентрацию полимерной композиции по изобретению в соответствии с требуемыми свойствами изготавливаемого состава. Предпочтительные концентраты характеризуются содержанием полимерной композиции по изобретению 10 - 60 масс.%, более предпочтительно 20 - 50 масс.% и особенно 25 - 40 масс.%, например, 10 - 50 масс.%, 10 - 40 масс.%, 20 - 60 масс.%, 20 - 40 масс.%, 25 - 60 масс.% или 25 - 50 масс.%, в каждом случае относительно общей массы концентрата. Такие составы известны очень низкой присущей им температурой застывания и, таким образом, характеризуются упрощенной обработкой при низких температурах хранения и транспортировки.

В соответствии с предпочтительным воплощением, концентрат полимерной композиции по изобретению получают при помощи описанного выше процесса полимеризации в растворе, в котором содержание растворителя соответствует дальнейшему использованию. В соответствии с другим предпочтительным воплощением, полимеризацию проводят без растворителя, или полимеризацию в растворе проводят при более высокой концентрации мономерной смеси А) и этиленовых сополимеров В), по сравнению с требуемым концентратом, и полученную таким образом полимерную композицию превращают в концентрат, добавляя (дополнительный) органический

растворитель.

Включение структурных единиц Aii, производных от (мет)акрилатов и (или) (мет)акриламидов, содержащих возможно замещенные ароматические радикалы, связанные посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида, придает различные преимущественные свойства полимерным композициям по изобретению и особенно их концентратам.

Полимерные композиции по изобретению и особенно их концентраты с органическими растворителями, несмотря на относительно высокое содержание активного ингредиента, представляют собой жидкости с низкой вязкостью. Например, температура, ниже которой, например, у 35 масс.% концентратов полимерных композиций по изобретению предполагается вязкость больше 1000 МПа*с, значительно ниже, чем у сопоставимых полимерных композиций, которые не содержат каких-либо сополимеризованных производных (мет)акрилата с ароматическим радикалом. Соответственно, низкая присущая концентратам температура застывания позволяет их использовать даже при низких температурах ниже 20°C, например, ниже 15°C, в некоторых случаях даже ниже 10°C, и после прибавления небольшого количества дополнительного растворителя даже ниже 5°C, без нагревания резервуара и (или) трубопроводов. Таким образом, их можно использовать даже при неблагоприятных климатических условиях, например, в арктических регионах и также в прибрежной зоне без дополнительных предосторожностей, принимаемых во избежание отверждения присадки. Также возможно применение внутри скважины без экстремального разбавления присадок и без нагрева трубопроводов. Альтернативно, при той же температуре, возможно транспортировать и использовать более высоко концентрированные полимерные композиции, что снижает объемы для транспортировки и хранения.

Удивительно, это не уменьшает эффективность депрессантов температуры застывания парафиновых углеводородных масел, по сравнению с растворами, предлагаемыми WO 2014/095412 и WO 2017/108361; фактически, эффективность обычно увеличивается. Более того, полимерные композиции по изобретению характеризуются улучшенной смешиваемостью с парафиновыми углеводородными маслами, по сравнению с привитыми поли(алкил(мет)акрилатами) из уровня техники. Это ведет к более быстрой разработке эффективности присадки и устраняет необходимость интенсивного перемешивания при ее введении.

Полимерные композиции по изобретению можно использовать не только как таковые или в качестве концентрата, их также можно включить в состав и использовать в

комбинации с другими активными ингредиентами для той же или других целей. Например, к составу можно добавить дополнительные основанные на воске диспергирующие вещества, отличающиеся по своей природе от полимерных композиций по изобретению, которые стабилизируют образующиеся кристаллы парафина и предотвращают их выпадение в осадок. Восковыми диспергирующими веществами могут, например, быть алкилфенолы, алкилфенолформальдегидные смолы и (или) додецилбензолсульфоновая кислота. Дополнительно, полимерные композиции по изобретению можно использовать совместно с асфальтовыми диспергирующими веществами, которые не допускают осаждение полициклических углеводородов.

Примеры

Исходные материалы, используемые для производства полимерных композиций по изобретению и также для производства образцов сравнения перечислены в таблице 1. Молекулярную массу используемых акрилатов определили на основании числа ОН-групп спиртов, применяемых для получения сложных эфиров. С этой целью присутствующие в образце интересующие гидроксильные группы ацетилировали уксусным ангидридом. Избыток уксусного ангидрида гидролизovali и образовавшуюся уксусную кислоту титровали потенциометрически стандартным раствором калия гидроксида. Показатель текучести расплава MFI этиленовых сополимеров определили согласно ISO 1133 при 190°C и примененной массе 2,16 кг. Если не указано иное, проценты выражены в массовых долях.

Таблица 1. Исходные материалы, использованные для производства полимерных композиций

EVA 1	Сополимер этиленвинилацетата, состоящий из 72 масс.% этилена и 28 масс.% винилацетата; MFI (@190°C / 2,16 кг) 6 г/10 мин.
EVA 2	Сополимер этиленвинилацетата, состоящий из 72 масс.% этилена и 28 масс.% винилацетата; MFI (@190°C / 2,16 кг) 40 г/10 мин.
BA 1	Техническая смесь алкилакрилатов с линейным алкильным радикалом, содержащая в качестве основных компонентов 57,9 масс.% C ₁₈ -, 7,9 масс.% C ₂₀ - и 34,2 масс.% C ₂₂ -алкилакрилата. Средняя молекулярная масса была 345 г/моль.
BA 2	Техническая смесь алкилакрилатов с линейным алкильным радикалом, содержащая в качестве основных компонентов 34,8 масс.% C ₁₈ -, 10,9 масс.% C ₂₀ - и 54,3 масс.% C ₂₂ -алкилакрилата. Средняя молекулярная масса была 356 г/моль.
BNZA	бензилакрилат
BNAA	бензилакриламид
трет-BA	трет-бутилакрилат
ТРЕА	Акриловый эфир этоксилированного тристирилфенола со средним уровнем этоксилирования 3,7. Средняя молекулярная масса сложного эфира была 593 г/моль.
NРЕА	Акриловый эфир этоксилированного нонилфенола со средним уровнем этоксилирования 4,0. Средняя молекулярная масса сложного эфира была 395 г/моль.

ВРЕА	Акриловый эфир этоксилированного трибутилфенола со средним уровнем этоксилирования 4,0. Средняя молекулярная масса сложного эфира была 505 г/моль.
------	--

Общий способ получения

Сложные эфиры из таблицы 1, использовавшиеся для приготовления полимерных композиций по изобретению и также сопоставимых примеров, приготовили путем этерификации исходных спиртов акриловой кислотой в ксилоле с азеотропным удалением воды из реакции. Бензилакриламид и трет-бутил акрилат были коммерчески доступными продуктами.

Для приготовления полимерных композиций 128,4 г смеси сополимера EVA и акрилата/акриламида в соответствии с соотношением масс, указанным в таблице 2, и композиции акрилата в 86,8 г ксилола (смесь изомеров) затем смешали в многоротной колбе вместимостью 500 мл, снабженной прецизионной стеклянной мешалкой, внутренним термометром, источником подачи азота, обратным холодильником, вакуумным соединением и мембраной, при перемешивании при температуре 65°C. После перемешивания в течение 2 часов с целью инертизации реакционную смесь подвергли 3 циклам вакуумирования при внутреннем давлении 120 мбар и заполнения азотом. После этого реакционный сосуд вакуумировали при внутреннем давлении 120 мбар. Затем при внутренней температуре 65°C 0,09 г азобис(изобутиронитрила) (AIBN), растворенного в 1,1 г ксилола (смесь изомеров), прибавили шприцом через мембрану. Через полчаса ввели еще одну отмеренную порцию AIBN (0,35 г), растворенного в 2,59 г ксилола. Смесь перемешивали при 65°C еще 4 часа, после чего реакционную смесь продули азотом и перемешивали при внутренней температуре 95°C еще один час. Наконец, реакционную смесь охладили до 65°C и разбавили 148 г ксилола.

Полученные полимерные композиции характеризовались содержанием твердого вещества 35 ± 1 масс.%. Содержание твердого вещества определяли, высушивая аликвоту полимерной композиции при 140°C и 100 мбар в течение 2 часов. У полученной полимерной композиции измеряли динамическую вязкость согласно DIN ISO 3219, и при этом определяли температуру, при которой вязкость образца была 1000 мПа*с. Характерную температуру застывания продукта определяли согласно DIN ISO 3016. Полученные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика полимерных композиций

Полимер	Сополимер EVA [масс. %]	Акрилат [масс. %]	Композиция с участием акрилата		Температура @ 1000 мПа*с [°C]	Температура застывания [°C]
			линейная (Ai) [молярн. %]	ароматическая (Aii) [молярн. %]		
P1	24,9 (EVA1)	75,1	94,8 (BA1)	5,2 (BNZA)	18,4	21
P2	25,3 (EVA1)	74,7	88,7 (BA1)	11,3 (BNZA)	15,1	18
P3	25,1 (EVA1)	74,9	77,8 (BA1)	22,7 (BNZA)	12,5	12
P4	25,1 (EVA1)	74,9	70,8 (BA1)	29,2 (BNZA)	10,9	9
P5	25,8 (EVA1)	74,2	93,9 (BA1)	6,1 (TPEA)	15,6	18
P6	25,8 (EVA1)	74,2	91,2 (BA1)	8,9 (NPEA)	14,5	18
P7	26,3 (EVA1)	73,7	42,6 (BA1)	25,4 (NPEA)	13,4	15
P8	25,6 (EVA1)	74,4	83,2 (BA1)	16,8 (BNAA)	15,8	18
P9	25,8 (EVA1)	74,2	93,1 (BA1)	6,9 (BPEA)	14,2	18
P11 (комп.)	25,3 (EVA1)	74,7	80,4 (BA1)	19,6 (трет-BA)	13,0	12
P12 (комп.)	25,5 (EVA1)	74,5	35,6 (BA1)	64,4 (BNZA)	10,1	9
P13 (комп.)	26,8 (EVA1)	73,2	53,2 (BA1)	46,8 (NPEA)	11,4	12
P14 (комп.)	25,2 (EVA1)	74,8	100,0 (BA1)	-	19,8	24
P15	19,7 (EVA2)	80,3	90,2 (BA1)	9,8 (BNZA)	14,3	15
P16	20,2 (EVA2)	79,8	85,0 (BA1)	15,0 (BNAA)	16,1	18
P17 (комп.)	20,0 (EVA2)	80,0	100,0 (BA1)	-	19,0	21
P18	25,3 (EVA1)	74,7	95,4 (BA2)	4,6 (BNZA)		24
P19	25,9 (EVA1)	74,1	90,8 (BA2)	9,2 (NPEA)	18,7	21
P20	25,9 (EVA1)	74,1	93,3 (BA2)	6,7 (BPEA)	19,6	24
P21 (комп.)	25,2 (EVA1)	74,8	100,0 (BA2)	-	22,1	27

*) Вязкость и температуру застывания полимерных композиций определили в 35 ± 1 масс. % растворах полимеров в ксилоле.

Для определения эффективности полимерные композиции прибавили к сырой нефти и определили достигнутое при этом понижение температуры застывания нефти (температура застывания по методу ASTM D97). Используемая в анализе исследуемая нефть представляла собой обогащенную воском и асфальтеном сырую нефть. Характеристики использованной сырой нефти показаны в таблице 3. Состав нефти анализировали анализом SARA согласно IP 469-01. Это позволяло определить доли насыщенных (сатуратов), ароматических углеводородов, смол и асфальтенов в сырой нефти. Достигнутая для видов А – Е сырой нефти температура застывания показана в таблицах 4 – 8. Указанные дозировки приводятся относительно количества добавленной полимерной композиции в соответствии с таблицей 2.

Таблица 3. Характеристика используемых видов сырой нефти

	Сырая нефть А	Сырая нефть В	Сырая нефть С	Сырая нефть D	Сырая нефть Е
S (сатураты)	52%	60%	74%	71%	48%
A (ароматические соединения)	24%	23%	13%	15%	23%
R (смолы)	7%	13%	4%	4%	27%
A (асфальтены)	17%	4%	9%	10%	2%
Температура застывания	27°C	24°C	27°C	27°C	30°C

Таблица 4. Снижение температуры застывания испытуемой нефти А

Пример	Полимер, дозировка	Температура застывания
1 (сравн.)	-	27°C
2	P1; 1000 м.д.	9
3	P2; 1000 м.д.	9
4	P3; 1000 м.д.	6
5	P4; 1000 м.д.	9
6 (сравн.)	P12; 1000 м.д.	15
7 (сравн.)	P14; 1000 м.д.	9
8 (сравн.)	P11; 1000 м.д.	18

Таблица 5. Снижение температуры застывания испытуемой нефти В

Пример	Полимер, дозировка	Температура застывания
9 (сравн.)	-	24°C
10	P3; 500 м.д.	6
11	P7; 500 м.д.	6
12	P8; 500 м.д.	12
13	P6; 500 м.д.	9
14 (сравн.)	P14; 500 м.д.	12

Таблица 6. Снижение температуры застывания испытуемой нефти С

Пример	Полимер, дозировка	Температура застывания
15 (сравн.)	-	27°C
16	P3; 1200 м.д.	9
17	P6; 1200 м.д.	12
18	P7; 1200 м.д.	9
19 (сравн.)	P13; 1200 м.д.	18
20	P19; 1200 м.д.	9
21 (сравн.)	P14; 1200 м.д.	12

Таблица 7. Снижение температуры застывания испытуемой нефти D

Пример	Полимер, дозировка	Температура застывания
22 (сравн.)	-	27°C
23	P15; 1200 м.д.	9
24	P16; 1200 м.д.	12
25 (сравн.)	P17; 1200 м.д.	15

Таблица 8. Снижение температуры застывания испытуемой нефти Е

Пример	Полимер, дозировка	Температура застывания
26 (сравн.)	-	30
27	P18;	12
28	P19;	12
29	P20;	15
30 (сравн.)	P21; 1000 м.д.	18
31 (сравн.)	P11; 1000 м.д.	21

Короткоцепочечные или разветвленные алкилакрилаты из WO 2014/095412, которые предлагаются в подобном контексте, также снижают присущую присадкам температуру застывания, но, по причине своей химической структуры, не могут взаимодействовать с компонентами, выпадающими в осадок из нефти с присадкой, и, таким образом, уменьшают эффективность присадки в большей степени, чем в случае сомономеров, содержащих ароматический радикал.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерная композиция, получаемая свободно-радикальной полимеризацией следующих веществ:

A) 95-40 масс.% смеси мономеров, содержащей:

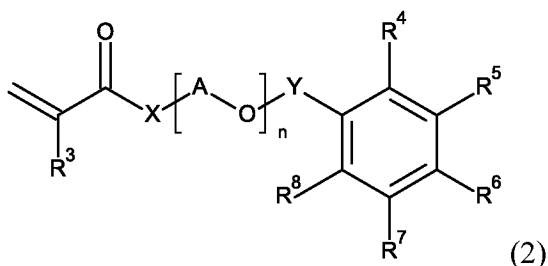
Ai) 65-98 масс.% по меньшей мере алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C₁₆-C₄₀-алкильный радикал, и

Aii) 2-35 масс.% по меньшей мере одного сомономера, выбранного из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и содержащего возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида

в присутствии

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

2. Полимерная композиция по п. 1, где сомономер Aii характеризуется общей формулой (2)



где

R³ представляет собой водород или метил,

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ независимо представляют собой водород, C₁-C₂₀-алкильный радикал, C₁-C₄-алкиларильный радикал, окси-C₁-C₆-алкильный радикал или циано, нитрогруппу, галоген или сульфонат,

X представляет собой кислород или NR⁹,

A представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода,

n 0 или целое число от 1 до 10, причем если n = 1, Y не является одинарной связью между ароматической системой и кислородом оксиалкиленовой группы,

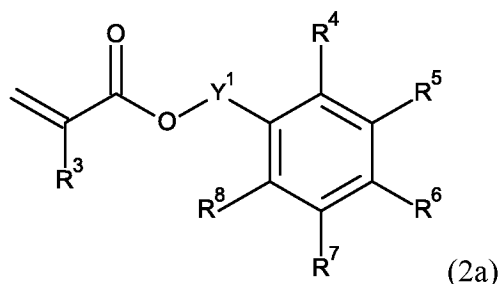
Y представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода, карбонильную группу, группу формулы -C(=O)-R¹⁰-, одинарную связь между ароматической системой и

кислородом оксиалкиленовой группы или полиоксиалкиленовой группы или, если $n = 0$, то это одинарная связь между ароматической системой и X;

R^9 представляет собой водород или C_1 - C_{20} -алкильный радикал и

R^{10} представляет собой одинарную связь, алкиленовую группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода.

3. Полимерная композиция по пп. 1 и/или 2, где сомономер Aii характеризуется общей формулой 2a



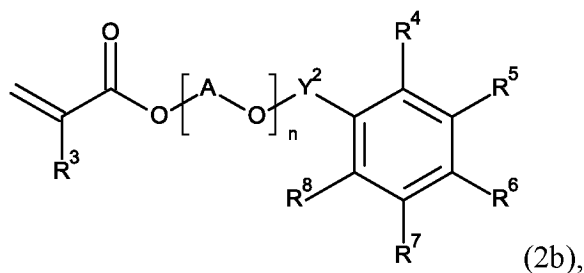
где

R^3 представляет собой водород или метил,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикал или циано, нитрогруппу, галоген или сульфонат,

Y^1 представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода.

4. Полимерная композиция по пп. 1 и/или 2, где сомономер Aii характеризуется общей формулой 2b



где

R^3 представляет собой водород или метил

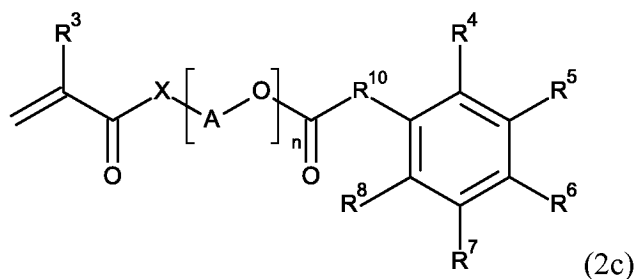
R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикал или циано, нитрогруппу, галоген или сульфонат,

A представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода,

n целое число от 2 до 10 и

Y^2 представляет собой одинарную связь между ароматической системой и кислородом полиоксиалкиленовой группы или алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода.

5. Полимерная композиция по пп. 1 и/или 2, где сомономер Aii характеризуются общей формулой 2с



где

R^3 представляет собой водород или метил,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, C_1 - C_4 -алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикалом или циано, нитро-группу, галоген или сульфонат,

X представляет собой кислород или NR^9 ,

A представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода,

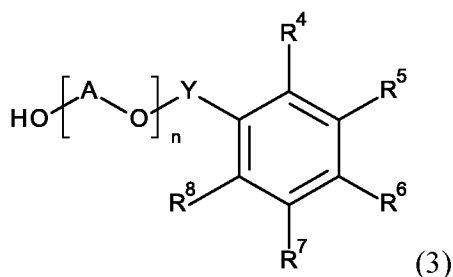
n целое число от 1 до 10,

Y представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода, карбонильную группу, группу формулы $-C(=O)-R^{10}-$, одинарную связь между ароматической системой и кислородом оксиалкиленовой группы или полиоксиалкиленовой группы или, если $n = 0$, то это одинарная связь между ароматической системой и X;

R^9 представляет собой водород или C_1 - C_{20} -алкильный радикал и

R^{10} представляет собой одинарную связь, алкиленовую группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, или алкениленовую группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода.

6. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 5, где сомономер Aii представляет собой сложный эфир акриловой кислоты или метакриловой кислоты с ароматическим соединением, которое содержит гидроксильную группу и характеризуется формулой (3)



где

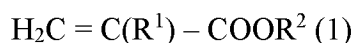
R^4 , R^5 , R^6 , R^7 и R^8 независимо представляют собой водород, C_1 - C_{20} -алкильный радикал, C_1 - C_4 -алкиларильный радикал, окси- C_1 - C_6 -алкильный радикал или циано, нитро-группу, галоген или сульфонат,

A представляет собой алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 6 атомов углерода,

n представляет собой целое число от 1 до 10, причем если $n = 1$, Y не является одинарной связью между ароматической системой и кислородом оксиалкиленовой группы,

Y представляет собой алкиленовую группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, алкениленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода, карбонильную группу, группу формулы $-C(=O)-R^{10}$ -, одинарную связь между ароматической системой и кислородом оксиалкиленовой группы или полиоксиалкиленовой группы или, если $n = 0$, то это одинарная связь между ароматической системой и X.

7. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 6, характеризующаяся тем, что алкил(мет)акрилат A_i характеризуется общей формулой (1)



где

R^1 представляет собой H или метильную группу, и предпочтительно H и

R^2 представляет собой алкильный радикал, содержащий от 16 до 40 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 18 до 26 атомов углерода

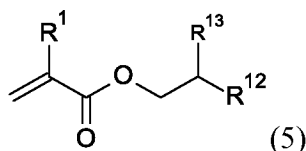
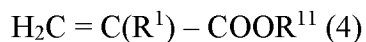
8. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 7, где мономер A_i представляет собой сложный эфир акриловой кислоты.

9. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 8, характеризующаяся тем, что смесь мономеров A) содержит 65 – 98 масс.%, предпочтительно 70 - 95 масс.%, по меньшей мере одного алкил(мет)акрилата A_i , от общей массы A).

10. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 9, характеризующаяся тем, что смесь мономеров A) содержит 2 - 35 масс.%, предпочтительно 2 - 30 масс.% по меньшей мере одного сомономера A_{ii} , от общей массы A).

11. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 10, характеризующаяся тем, что смесь мономеров А) содержит до 20 масс.% одного или более другого мономера Aiii.

12. Полимерная композиция по п. 11, характеризующаяся тем, что Aiii выбран из этиленненасыщенных сложных эфиров формулы (4) и (5)



где

R^1 представляет собой водород или метил,

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

R^{12} и R^{13} независимо представляют собой насыщенный линейный алкильный радикал, содержащий от 6 до 20 атомов углерода, и сумма атомов углерода в R^{12} и R^{13} находится в диапазоне от 16 до 40.

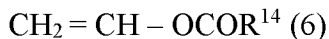
13. Полимерная композиция по пп. 11 и/или 12, характеризующаяся тем, что Aiii выбран из группы, состоящей из следующего:

- а) виниловые сложные эфиры карбоновых кислот, содержащие от 1 до 20 атомов углерода,
- б) α -олефины, содержащие от 6 до 40 атомов углерода,
- с) винилароматические соединения,
- д) этиленненасыщенные дикарбоновые кислоты и их ангидриды и сложные эфиры, содержащие C_{10} - C_{30} жирные спирты,
- е) акриловая кислота,
- ф) метакриловая кислота,
- г) другие этиленненасыщенные соединения, содержащие функциональные группы.

14. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 13, где этиленовый сополимер В), помимо этилена, содержат 4 - 18 молярн.% по меньшей мере одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного эфира, алкилвинилового простого и/или алкена.

15. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 14, где этиленовый сополимер В) представляет собой сополимер этилена и винилового сложного эфира C_1 - C_{24} карбоновой кислоты, C_1 - C_{22} -алкил(мет)акрилата и/или C_3 - C_{24} -олефина.

16. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 15, где этиленовый сополимер В) представляет собой сополимер этилена и по меньшей мере одного винилового сложного эфира формулы (6)

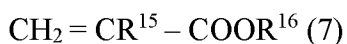


где

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

17. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 16, где этиленовый сополимер В) содержит винилацетат в качестве сомономера.

18. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 17, где этиленовый сополимер В) представляет собой сополимер этилена и по меньшей мере одного акрилового сложного эфира или метакрилового сложного эфира формулы (7)



где

R^{15} представляет собой водород или метил, и

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

19. Полимерная композиция по одному или более пп. 1 – 18, где этиленовый сополимер В) характеризуется значением MFI 190, измеренным согласно DIN 53735 при 190°C и примененной массе 2,16 кг, в диапазоне от 0,1 до 1200 г/10 мин и предпочтительно от 1 до 900 г/10 мин.

20. Способ снижения собственной температуры застывания полимерных композиций путем свободно-радикальной полимеризации:

А) 95-40 масс.% смеси мономеров, содержащей по меньшей мере один алкил(мет)акрилат Ai с линейным C_{16} - C_{40} -алкильным радикалом в количестве 65-98 масс.% от общей массы смеси мономеров А), в присутствии:

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера, характеризующегося тем что:

от 2 до 35 масс.% от общей массы смеси мономеров А) по меньшей мере одного сомономера Aii , который выбран из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и который содержит возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида, добавляют к смеси мономеров А) до начала свободнорадикальной полимеризации

21. Способ получения полимерной композиции, как определено в п. 1, путем полимеризации

А) 95-40 масс.% смеси мономеров, содержащей

Аi) 65-98 масс.% по меньшей мере алкил(мет)акрилата, содержащего линейный C_{16} - C_{40} -алкильный радикал, и

Аii) 2-35 масс.% по меньшей мере одного сомономера, выбранного из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и содержащего возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида,

в присутствии

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера,

и возможно органического растворителя,

путем добавления инициатора свободно-радикальной полимеризации.

22. Способ по п. 21, где полимеризацию проводят в присутствии органического растворителя, масса которого составляет от 0,1 до 10 масс относительно массы А) и В).

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

24. Концентрированная полимерная композиция, содержащая:

I) полимерную композицию по одному или более пп. 1 – 19, и

II) органический растворитель (С).

25. Концентрированная полимерная композиция по п. 24, содержащая 10 - 80 масс.% полимерной композиции по одному или более пп. 1 – 19 и 90 - 20 масс.% органического растворителя.

26. Концентрированная полимерная композиция по п. 24 и/или 25, где органический растворитель представляет собой смесь алифатических и ароматических углеводородов.

27. Концентрированная полимерная композиция по одному или более пп. 24 – 26, где органический растворитель содержит по меньшей мере 20 масс.% ароматических углеводородов.

28. Применение полимерной композиции по одному или более пп. 1 – 19 для улучшения низкотемпературных свойств парафиновых углеводородных масел.

29. Применение по п. 28, где парафиновое углеводородное масло представляет собой сырую нефть.

30. Применение по п. 28 и/или 29, характеризующееся тем, что от 10 до 10000 м.д. по массе полимерной композиции согласно одному или более пп. 1 – 19 прибавляют к парафиновому углеводородному маслу.

31. Парафиновое углеводородное масло с улучшенными низкотемпературными свойствами, содержащее полимерную композицию по одному или более пп. 1 – 19.

32. Применение сомономера Aii) для снижения собственной температуры застывания полимерных композиций, которые являются продуктом полимеризации алкил(мет)акрилатов Ai) в присутствии этиленовых сополимеров B), где Aii) используют в количестве 2 – 35 масс.% от общей массы смеси мономеров Ai) и Aii), совместно с 65 – 98 масс.% Ai), в ходе свободно-радикальной полимеризации:

А) 95-40 масс.% смеси мономеров Ai) и Aii), в присутствии

В) 5-60 масс.% по меньшей мере одного этиленового сополимера, и где

Ai) содержит по меньшей мере один алкил(мет)акрилат с линейным C₁₆-C₄₀-алкильным радикалом и

Aii) представляет собой по меньшей мере один сомономер, который выбран из (мет)акрилатов и (мет)акриламидов и который содержит возможно замещенный ароматический радикал, связанный посредством алкиленовой, алкениленовой, оксиалкиленовой или полиоксиалкиленовой группы со сложноэфирной группой (мет)акрилата или амидной группой (мет)акриламида.