

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202391846 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.10.03

(22) Дата подачи заявки
2021.12.22

(51) Int. Cl. C10L 1/14 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)
C10L 1/197 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)
C10G 75/04 (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДОБАВОК, СОДЕРЖАЩАЯ СОПОЛИМЕР И СМОЛУ

(31) FR2013911

(32) 2020.12.22

(33) FR

(86) PCT/FR2021/052426

(87) WO 2022/136801 2022.06.30

(71) Заявитель:
ТОТАЛЬЭНЕРЖИ УАНТЕК (FR)

(72) Изобретатель:
Тор Фредерик, Фритш Томас (FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение направлено на композицию добавок, содержащую по меньшей мере одно первое соединение, выбранное из: (i) сополимеров этилена и винилацетата с молекулярным весом M_n в диапазоне от 10000 до 60000 г·моль⁻¹, необязательно привитых по меньшей мере одной алкил(мет)акрилатной группой с насыщенной алкильной цепью, содержащей от 12 до 30 атомов углерода; и (ii) полимеров, включающих по меньшей мере 90 мол.% звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 18 до 22 атомов углерода; и по меньшей мере одно второе соединение, выбранное из модифицированных алкилфенол-альдегидных смол. Изобретение также направлено на применение этой композиции для снижения вязкости жидкого нефтепродукта, такого как сырая нефть, и уменьшения образования отложений парафинов.

A1

202391846

202391846

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-578568EA/032

КОМПОЗИЦИЯ ДОБАВОК, СОДЕРЖАЩАЯ СОПОЛИМЕР И СМОЛУ ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к композиции добавок, содержащей, по меньшей мере, первое соединение, выбранное из сополимеров этилена и винилацетата (EVA), необязательно привитое, по меньшей мере, одной группой алкил(мет)акрилата, или из полимеров, содержащих, по меньшей мере, 90% мол. звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера; и, по меньшей мере, второе соединение, выбранное из алкилфенол-альдегидных смол, модифицированных алкилполиамином.

Изобретение также относится к применению указанной композиции для уменьшения вязкости жидкого нефтепродукта и/или для сдерживания образования парафиновых отложений на стенках транспортного трубопровода для жидких нефтепродуктов.

Кроме этого, изобретение относится к способу уменьшения вязкости жидкого нефтепродукта и/или ослабления явления агрегирования парафинов и/или диспергирования парафинов и/или замедления кристаллизации парафинов в жидком нефтепродукте.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Подземные продуктивные пласты сырой нефти, также обычно именуемой «пластовая нефть», характеризуются довольно высокой температурой. После подъема из подземного пласта на поверхность сырая нефть охлаждается. Степень охлаждения зависит от температуры добычи и условий хранения и транспортировки.

Добытая сырая нефть содержит, преимущественно, два класса соединений: мальтены и асфальтены. Основными компонентами мальтенов являются смолы и воски. Воски состоят из парафинов (насыщенных углеводородных соединений) и ароматических соединений. Парафины включают линейные или разветвленные алканы и могут быть жидкими, маслянистыми или твердыми.

В зависимости от происхождения, сырая нефть содержит разное количество восков, состоящих, главным образом, из n-парафинов с длинной цепью. В зависимости от типа нефти, содержание в ней парафинов может составлять от 1 до 30% вес. относительно веса сырой нефти.

Во время добычи сырой нефти из скважины и снижения температуры, например, если это подводная скважина или если она расположена в суровых климатических условиях, добытая сырая нефть охлаждается; это приводит к кристаллизации парафинов, обычно в форме пластинок или скоплений пластинок, и повышению (динамической) вязкости нефти. Пластинчатые кристаллы n-парафинов могут образовывать структуру, подобную карточному домику, внутри которой находится сырая нефть, в результате чего нефть теряет текучесть, даже если большая ее часть еще жидкая. Кристаллизованные парафины и, следовательно, высоковязкая сырая нефть могут блокировать фильтры,

насосы, трубопроводы, закупоривать скважины и другое оборудование или образовывать отложения в резервуарах, требующие значительных усилий по очистке. Кристаллизация парафинов и, следовательно, увеличение вязкости нефти может происходить в добывающих нефтяных скважинах и насосных установках. Кристаллизованные парафины вызывают значительное снижение текучести нефти, увеличивают ее вязкость и затрудняют операции по ее перекачиванию и транспортировке, в частности, повышают расходы из-за увеличения энергозатрат.

Это явление также влечет за собой снижение производительности и сокращение срока эксплуатации скважины. Без обработки, позволяющей исключить это явление, нужно часто демонтировать бурильное оборудование для очистки, а частое проведение операций по техническому обслуживанию буровой площадки экономически убыточно.

Основными факторами, благоприятствующими кристаллизации парафинов и, следовательно, увеличению вязкости сырой нефти являются снижение температуры и увеличение давления по сравнению с «первичным давлением» во время добычи нефти или при транспортировке и/или хранении.

Наименьшая температура, при которой образец нефти еще сохраняет текучесть в процессе охлаждения, называется точкой потери текучести («pour point», *англ.*). Для измерения точки потери текучести применяют стандартные методы испытаний.

Сырая нефть может характеризоваться точкой потери текучести, превышающей температуру окружающей среды, поэтому нефть такого типа может затвердевать во время или после добычи. Точку потери текучести сырой нефти можно снизить при помощи надлежащих добавок. Эта мера может предотвратить кристаллизацию парафинов при охлаждении добытой сырой нефти. Добавки препятствуют, прежде всего, образованию указанных структур парафинов типа карточного домика и, таким образом, понижают температуру, при которой сырая нефть затвердевает. Кроме этого, добавки могут способствовать кристаллизации парафинов в форме мелких кристаллов, хорошо закристаллизовавшихся, не образующих скопления и не препятствующих транспортировке нефти. Такие добавки называют депрессантными присадками («pour point depressant, PPD», *англ.*) или модификаторами текучести.

Одним из решений проблемы кристаллизации парафинов, в частности, при низкой температуре, является введение в сырую нефть добавок, а именно, модификаторов кристаллизации, позволяющих изменять морфологию и размер кристаллов. Эти добавки также могут оказывать диспергирующее воздействие, ограничивая агрегирование кристаллов парафинов. К известным добавкам принадлежат модифицированные алкинфенол-альдегидные смолы, получаемые по реакции Манниха между поликонденсационной алкинфенол-альдегидной смолой, по меньшей мере, одним альдегидом и, по меньшей мере, одним углеводородным соединением, содержащим, по меньшей мере, одну алкиламиногруппу, применяемые в качестве добавок к топливу, препятствующих образованию отложений (WASA) (WO2012085865), повышающих устойчивость при низких температурах (WO2013189868) и замедляющих окисление

(WO2014173844). Эти добавки непосредственно вводят в состав топлива для улучшения его свойств. В документах WO2012085865 и WO2013189868 описанный технический эффект состоит в предотвращении кристаллизации или образования отложений кристаллов парафинов, в частности, при низких температурах.

Однако существующие добавки для снижения точки потери текучести или диспергирующие добавки не позволяют одновременно оказывать положительное воздействие на реологические свойства сырой нефти (вязкость, напряжение сдвига) и на отложения парафинов и их агрегирование.

Автором изобретения обнаружено, что особое сочетание двух добавок обеспечивает более эффективное снижение точки потери текучести и вязкости сырой нефти, чем обычные добавки, ограничивает образование отложений парафинов на стенках, а также их агрегирование.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Первой целью изобретения является обеспечение композиции добавок, содержащей:

(1) по меньшей мере, одно первое соединение, выбранное из:

(i) сополимеров этилена и винилацетата с молекулярным весом M_n в диапазоне от 10000 до 60000 г·моль⁻¹, необязательно привитых, по меньшей мере, одной алкил(мет)акрилатной группой с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 12 до 30 атомов углерода; и

(ii) полимеров, содержащих, по меньшей мере, 90% мол. звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера с насыщенной алкильной цепью, содержащей от 18 до 22 атомов углерода;

(2) по меньшей мере, одно второе соединение, выбранное из модифицированных алкилфенол-альдегидных смол; при этом указанные модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены по реакции Манниха между поликонденсационной алкилфенол-альдегидной смолой и

- по меньшей мере, одним альдегидом и/или кетоном, содержащим от 1 до 8 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, содержащим, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, имеющую от 1 до 30 атомов углерода;

при этом указанная поликонденсационная алкилфенол-альдегидная смола, в свою очередь, может быть получена путем конденсации:

- по меньшей мере, алкилфенола, замещенного, по меньшей мере, одной алкильной группой, линейной или разветвленной, имеющей от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно, от 14 до 26 атомов углерода, более предпочтительно, от 18 до 22 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одного альдегида и/или одного кетона, имеющего от 1 до 8 атомов углерода; и

в которой массовое отношение количества первого соединения (1) к количеству

второго соединения (2) лежит в диапазоне от 1 до 10, предпочтительно, от 1 до 6, более предпочтительно, от 1 до 5, еще более предпочтительно, от 1,5 до 4.

Объектом изобретения также является применение указанной композиции добавок для снижения динамической вязкости жидкого нефтепродукта, предпочтительно, при температуре, меньшей или равной 30°C, более предпочтительно, меньшей или равной 25°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 20°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 15°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 10°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 5°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 0°C или меньшей или равной -5°C, еще лучше, меньшей или равной -15°C; и/или для ограничения агрегирования парафинов и/или для их диспергирования и/или замедления их кристаллизации в жидком нефтепродукте; и/или для снижения точки потери текучести жидкого нефтепродукта; и/или для сдерживания образования отложений парафинов на стенках транспортного трубопровода жидкого нефтепродукта.

Предпочтительно, жидким нефтепродуктом является газойль, сырая нефть или тяжелое жидкое топливо, предпочтительно, сырая нефть.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, полимеры (ii) включают, по меньшей мере, 95% мол., предпочтительно, по меньшей мере, 98% мол., еще лучше 100% мол. звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 18 до 22 атомов углерода.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, модифицированная алкинфенол-альдегидная смола может быть получена из п-нонилфенола, формальдегида и, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, включающего, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, указанная модифицированная алкинфенол-альдегидная смола может быть получена по реакции между поликонденсационной алкинфенол-альдегидной смолой и

- по меньшей мере, одним альдегидом и/или одним кетоном, имеющим от 1 до 4 атомов углерода; и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, включающим, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, имеющую от 4 до 30 атомов углерода,

при этом указанная поликонденсационная алкинфенол-альдегидная смола, в свою очередь, может быть получена путем конденсации:

- моноалкилфенола и

- по меньшей мере, одного альдегида и/или кетона, имеющего от 1 до 4 атомов углерода.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, модифицированная алкинфенол-альдегидная смола может быть получена из п-нонилфенола, формальдегида и, по меньшей мере, одного углеводородного соединения.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, модифицированная алкинфенол-альдегидная смола может быть получена из п-

нонилфенола, и среднее число фенольных ядер в одной молекуле модифицированной п-нонилфенол-альдегидной смоле лежит в диапазоне от 6 до 25, предпочтительно, от 8 до 17, еще более предпочтительно, от 9 до 16.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, углеводородное соединение, включающее, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, включает, по меньшей мере, две группы первичного амина и цепь жирного ряда от 12 до 24 атомов углерода, предпочтительно, от 12 до 22 атомов углерода, предпочтительно, указанное углеводородное соединение представляет собой талловый дипропилентриамин.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, композиция добавок дополнительно включает органический растворитель, предпочтительно, выбранный из ароматических растворителей, например, ксилол; жидких углеводородных фракций, например, газойлевая фракция; и смесей указанных растворителей.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, основная цепь первого полимерного соединения (1) характеризуется средним числом акрилатных звеньев или этиленовых звеньев в одной молекуле полимера, лежащим в диапазоне от 5 до 30, предпочтительно, от 8 до 25, еще более предпочтительно, от 9 до 15.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, модифицированную алкилфенол-альдегидную смолу вводят в композицию добавок (содержащую добавки 1 и 2 и, возможно, растворитель) в количестве, лежащем в диапазоне от 100 до 20000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 1000 до 15000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 2000 до 12000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 3000 до 10000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 4000 до 5000 вес. частей на миллион относительно общего веса композиции.

Согласно одному из предпочтительных вариантов своего осуществления, изобретение относится к способу снижения вязкости жидкого нефтепродукта и/или ограничения агрегирования парафинов и/или диспергирования парафинов и/или замедления кристаллизации парафинов в жидком нефтепродукте, включающему, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

- изготавливают композицию добавок, определенную выше, а затем
- вводят указанную композицию добавок в жидкий нефтепродукт, предпочтительно, сырую нефть.

Предпочтительно, композицию добавок вводят в жидкий нефтепродукт в таком количестве, что общее содержание двух соединений (1) и (2) лежит в диапазоне от 10 до 2500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 20 до 1800 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 50 до 1500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 70 до 1000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 100 до 800 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 400 до 700 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 550 до 650 вес. частей на миллион.

В последующем описании, если не указано иное, границы диапазона величин включаются в этот диапазон, а именно, в выражении «в диапазоне от ... до ...».

С другой стороны, выражения «по меньшей мере один» и «по меньшей мере» в настоящем описании эквивалентны, соответственно, выражениям «один или несколько» и «больше или равно».

В контексте настоящего изобретения среднечисленный молекулярный вес (M_n) и средневесовой молекулярный вес (M_w) определяют методом гельпроникающей (экслюзионной) хроматографии (gel permeation chromatography, GPC, *англ.*).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Первое соединение

Соответствующая изобретению композиция содержит первое соединение (1), выбранное из:

(i) сополимеров этилена и винилацетата с молекулярным весом M_n в диапазоне от 10000 до 60000 г·моль⁻¹, возможно, привитых, по меньшей мере, одной алкил(мет)акрилатной группой с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 12 до 30 атомов углерода; и

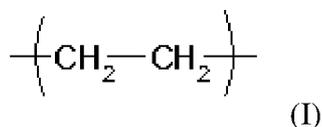
(ii) полимеров, включающих, по меньшей мере, 90% мол. звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 18 до 22 атомов углерода.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения привитая алкил(мет)акрилатная группа полимеров (i) имеет насыщенную алкильную цепь, имеющую от 14 до 26 атомов углерода, предпочтительно, от 18 до 22 атомов углерода.

Предпочтительно, полимеры (ii) включают, по меньшей мере, 95% мол., предпочтительно, по меньшей мере, 98%, еще лучше, 100% звеньев, образованных из указанного алкил(мет)акрилатного мономера.

Непривитой сополимер (i)

В соответствии с изобретением используется полимер, включающий повторяющееся звено формулы (I)

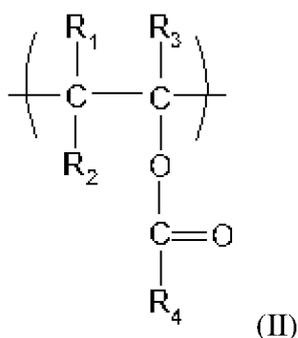


Это звено образовано из этиленового мономера.

Оно присутствует, предпочтительно, в количестве от 75 до 95% мол. относительно общего числа молей звеньев сополимера.

Предпочтительно, сополимер включает от 77 до 92% мол. звеньев формулы (I) относительно общего числа молей звеньев сополимера, более предпочтительно, от 80 до 88% мол., еще лучше, от 82 до 87% мол.

Сополимер (i) также включает одно или несколько повторяющихся звеньев винилацетата, соответствующих следующей формуле (II):

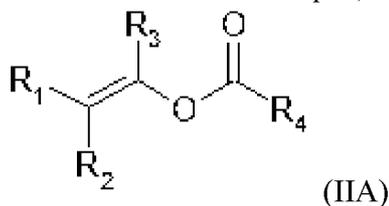


в которой R_1 , R_2 и R_3 означают атом водорода, R_4 означает алкильную группу C_1 .

Один или несколько звеньев формулы (II) составляют, предпочтительно, от 5 до 25% мол. общего числа молей звеньев сополимера.

Предпочтительно, сополимер (i) включает от 8 до 23% мол. звеньев формулы (II), более предпочтительно, от 12 до 20% мол., еще лучше, от 13 до 18% мол.

Звенья формулы (II) образованы из мономеров сложного эфира карбоновой кислоты C_1 и винилового спирта, то есть, винилацетата следующей формулы (IIIА):



в которой R_1 , R_2 , R_3 и R_4 означают то же, что указано выше.

Сополимер (i), применяемый в контексте настоящего изобретения, предпочтительно, является статистическим сополимером.

Молярный вес M_n непривитого сополимера (i) в соответствии с изобретением лежит в диапазоне от 10000 до 60000 г·моль⁻¹, предпочтительно, от 10000 до 40000 г·моль⁻¹, еще лучше, от 10000 до 20000 г·моль⁻¹.

Молярный вес M_w непривитого сополимера (i) в соответствии с изобретением лежит в диапазоне от 31000 до 190000 г·моль⁻¹, предпочтительно, от 31000 до 125000 г·моль⁻¹, еще лучше, от 31000 до 62000 г·моль⁻¹.

Поскольку сополимер (i) непривитой, в соответствии с настоящим изобретением он включает только звенья формулы (I) и звенья формулы (II).

Сополимеры (i) могут быть получены известными способами полимеризации. Различные методики и условия полимеризации подробно описаны в литературе и входят в компетенцию специалистов в данной области.

Сополимеры могут быть также синтезированы путем классической радикальной полимеризации, описанной в документе US3627838: как правило, составляют смесь мономеров в надлежащем растворителе, таком как бензол, и инициируют сополимеризацию при помощи инициатора радикальной полимеризации, например, пероксида, такого как трет-бутилгидропероксид. Температура реакции сополимеризации составляет, предпочтительно, от 260 до 350°C, более предпочтительно, 300°C, давление составляет, предпочтительно, от 10 бар до 140 бар, более предпочтительно, от 40 бар до 70

бар.

В том случае, когда сополимер получают путем классической радикальной сополимеризации, может оказаться необходимым после собственно полимеризации провести очистку любым надлежащим способом разделения (в частности, хроматографическим), чтобы отделить сополимер, обладающий надлежащими молярным весом и дисперсностью.

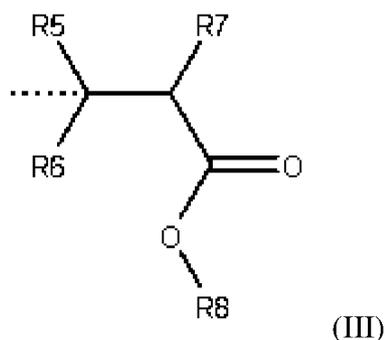
Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, соответствующий изобретению сополимер получен способами регулируемой радикальной полимеризации (*polymérisation radicalaire contrôlée, PRC*). Способы регулируемой радикальной полимеризации хорошо известны и обладают преимуществом, заключающемся в возможности непосредственного получения сополимеров с необходимым молярным весом и дисперсностью, благодаря чему, в зависимости от выбранных условий, очистка путем разделения может не требоваться.

В частности, из этих способов можно упомянуть полимеризацию по механизму обратимого ингибирования или обратимой передачи цепи (полимеризация с вырожденной передачей цепи, *degenerative transfer, англ.*). Из способов PRC предпочтительны те, в которых регулирование осуществляется путем вырожденной передачи цепи, а среди них - способы радикальной полимеризации путем обратимого присоединения и фрагментирования (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT, англ.*).

Привитой сополимер (i)

Согласно другому варианту осуществления изобретения, применяемый в соответствии с изобретением сополимер (i) привит, по меньшей мере, одной группой алкил(мет)акрилата с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 12 до 30 атомов углерода.

В этом варианте осуществления изобретения сополимер (i) включает основной скелет непривитого сополимера (i), описанного выше, на который привита, по меньшей мере, одна группа алкил(мет)акрилата с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 12 до 30 атомов углерода. Прививаемая группа соответствует следующей формуле (III):



в которой R₅, R₆, одинаковые или разные, означают атом водорода или алкильную группу от C₁ до C₄; R₇ означает атом водорода или метильную группу, и R₈ означает насыщенную алкильную цепь от C₁₂ до C₃₀.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения одна или

несколько прививаемых групп алкил(мет)акрилата имеет, по меньшей мере, насыщенную алкильную цепь, имеющую от 14 до 26 атомов углерода, предпочтительно, от 18 до 22 атомов углерода.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, R_5 , R_6 и R_7 , одинаковые или разные, означают атом водорода или метильную группу. Особенно предпочтительно, R_5 , R_6 и R_7 являются атомом водорода; или R_5 , R_6 являются атомом водорода, а R_7 означает метильную группу.

Согласно одному, также предпочтительному варианту осуществления изобретения, R_8 означает насыщенную линейную алкильную цепь. Более предпочтительно, R_8 выбран из групп $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}$, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$, $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$.

Согласно одному из особенно предпочтительных вариантов осуществления изобретения:

- R_5 , R_6 и R_7 являются атомом водорода, и
- R_8 выбран из групп $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}$, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$, $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$.

Особенно предпочтительно, R_8 выбран из смеси групп $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$, то есть, алкил(мет)акрилат является бегенилакрилатом.

Прививка функциональной группы алкил(мет)акрилата может быть выполнена любым известным способом прививки, например, способом классической радикальной привитой полимеризации или способом регулируемой радикальной полимеризации или способом радикальной полимеризации с переносом атома (atom transfer radical polymerization, ATRP, *англ.*)

Различные способы и условия прививки подробно описаны в литературе и входят в компетенцию специалистов в данной области.

Особенно предпочтительно проведение прививки радикальным способом. Прививку осуществляют на винилацетате: либо на метиловой группе ацетата, либо на третичных атомах углерода скелета сополимера в зависимости от природы инициатора полимеризации.

Если инициатор является бензоилпероксидом, прививка с большей вероятностью происходит на метиловой группе ацетата.

Если инициатор является дикумилпероксидом, прививка происходит на третичных атомах углерода скелета сополимера или на метиловой группе ацетата.

В случае привитого сополимера (i) звено формулы (I) составляет, предпочтительно, от 71 до 94% мол. относительно общего числа молей звеньев сополимера; более предпочтительно, сополимер включает от 78 до 88% мол. звеньев формулы (I) относительно общего числа молей звеньев сополимера, еще более предпочтительно, от 80 до 88% мол., еще лучше, от 82 до 87% мол.

Одно или несколько звеньев формулы (II) составляют, предпочтительно, от 5 до 25% мол. общего числа молей звеньев сополимера, более предпочтительно, сополимер включает от 10% до 15% мол. звеньев формулы (II).

Одно или несколько звеньев формулы (III) составляют, предпочтительно, от 1 до

4% мол. общего числа молей звеньев сополимера, более предпочтительно, сополимер включает от 1,5% до 3% мол. звеньев формулы (III).

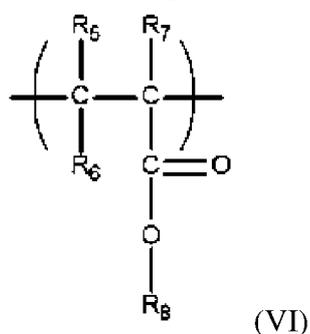
Согласно изобретению, молярный вес M_n привитых сополимеров (i) лежит в диапазоне, предпочтительно, от 12000 до 50000 г·моль⁻¹, более предпочтительно, от 12000 до 40000 г·моль⁻¹, еще более предпочтительно, от 12000 до 32000 г·моль⁻¹.

Согласно изобретению, молярный вес M_w привитых сополимеров (i) лежит в диапазоне, предпочтительно, от 23500 до 230000 г·моль⁻¹, более предпочтительно, от 46500 до 190000 г·моль⁻¹, еще более предпочтительно, от 55000 до 150000 г·моль⁻¹.

Полимер (ii)

Первое соединение, входящее в композицию добавок, также может быть выбрано из полимеров (ii), включающих, по меньшей мере, 90% мол. звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 18 до 22 атомов углерода.

Алкил(мет)акрилатные мономеры соответствуют следующей формуле (VI):



в которой R_5 , R_6 , одинаковые или разные, означают атом водорода или алкильную группу от C_1 до C_4 ;

R_7 означает атом водорода или метильную группу; и

R_8 означает насыщенную алкильную цепь от C_{18} до C_{22} .

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, R_5 , R_6 и R_7 , одинаковые или разные, означают атом водорода или метильную группу. Особенно предпочтительно, R_5 , R_6 и R_7 являются атомом водорода; или R_5 , R_6 являются атомом водорода, а R_7 означает метильную группу.

Согласно одному, также предпочтительному варианту осуществления изобретения, R_8 означает насыщенную линейную алкильную цепь. Более предпочтительно, R_8 выбран из групп $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}$, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$, $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$.

Согласно одному из особенно предпочтительных вариантов осуществления изобретения:

- R_5 , R_6 и R_7 являются атомом водорода, и

- R_8 выбран из групп $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}$, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$, $n\text{-C}_{21}\text{H}_{43}$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$.

Особенно предпочтительно, R_8 выбран из смеси групп $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $n\text{-C}_{20}\text{H}_{41}$ и $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}$. Предпочтительно, алкил(мет)акрилат является бегенилакрилатом.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения полимеры (ii) включают, по меньшей мере, 95% мол., предпочтительно, по меньшей мере, 98%, еще

лучше, 100% звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера, имеют насыщенную алкильную цепь и имеют от 18 до 22 атомов углерода.

Второе соединение (смола)

Композиция настоящего изобретения содержит второе соединение, выбранное из модифицированных алкилфенол-альдегидных смол; при этом указанная модифицированная алкилфенол-альдегидная смола может быть получена по реакции Манниха между поликонденсационной алкилфенол-альдегидной смолой и

- по меньшей мере, одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 8 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, включающим, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, имеющую от 1 до 30 атомов углерода;

при этом указанная поликонденсационная алкилфенол-альдегидная смола, в свою очередь, может быть получена путем конденсации:

- по меньшей мере, алкилфенола, замещенного, по меньшей мере, одной алкильной группой, линейной или разветвленной, имеющей от 1 до 30 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одного альдегида и/или кетона, имеющего от 1 до 8 атомов углерода.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления указанная модифицированная алкилфенол-альдегидная смола может быть получена по реакции Манниха между поликонденсационной алкилфенол-альдегидной смолой и

- по меньшей мере, одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 4 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, включающим, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, имеющую от 4 до 30 атомов углерода;

при этом указанная поликонденсационная алкилфенол-альдегидная смола, в свою очередь, может быть получена путем конденсации:

- моноалкилфенола и

- по меньшей мере, одного альдегида и/или одного кетона, имеющего от 1 до 4 атомов углерода.

Поликонденсационная алкилфенол-альдегидная смола может представлять собой любую уже известную смолу этого типа, в частности, может быть выбрана из смол, описанных в документах EP857776, EP1584673.

Согласно изобретению, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола, преимущественно, получена из п-нонилфенола, формальдегида и, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, смола может быть получена из п-нонилфенола, и среднее число фенольных ядер в одной молекуле модифицированной п-нонилфенол-альдегидной смолы лежит в диапазоне от 6 до 25, предпочтительно, от 8 до 17, еще более предпочтительно, от 9 до 16.

Число фенольных ядер может быть определено методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) или гелепроникающей хроматографии (GPC).

Преимущественно, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола получена с использованием одного и того же альдегида или одного и того же кетона на обоих этапах ее синтеза.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола получена с использованием, по меньшей мере, одного альдегида и/или кетона, выбранного из формальдегида, ацетальдегида, пропиональдегида, бутиральдегида, 2-этилгексаналя, бензальдегида и/или ацетона. Предпочтительно, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола получена с использованием, по меньшей мере, одного альдегида, предпочтительно, по меньшей мере, формальдегида (метанала).

В одном из конкретных вариантов осуществления изобретения модифицированная алкилфенол-альдегидная смола получена с использованием, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, в которой имеется, по меньшей мере, две группы первичного и/или вторичного амина. В частности, алкилполиамин, преимущественно, выбран из первичных или вторичных полиаминов, замещенных, соответственно, одной или двумя алкильными группами, имеющими, предпочтительно, от 12 до 24 атомов углерода, более предпочтительно, от 12 до 22 атомов углерода.

Согласно одному из предпочтительных вариантов, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола получена с использованием, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, включающего, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, в которой имеется, по меньшей мере, две группы первичного амина.

В частности, модифицированная алкилфенол-альдегидная смола, преимущественно, может быть получена с использованием, по меньшей мере, одного алкилполиамин, в котором все аминогруппы являются группами первичного амина.

В другом предпочтительном варианте модифицированная алкилфенол-альдегидная смола получена с использованием, по меньшей мере, одного алкилполиамин, включающего, по меньшей мере, две группы первичного амина, предпочтительно, три группы первичного амина и цепь жирного ряда, имеющую от 12 до 24 атомов углерода, предпочтительно, от 12 до 22 атомов углерода.

Алкилполиамин, предпочтительно, включает цепь жирного ряда, состоящую из 12-24 атомов углерода, предпочтительно, 12-22 атомов углерода.

Алкилполиамины, выпускаемые серийно, как правило, не являются чистыми соединениями и представляют собой смеси. Из выпускаемых серийно подходящих алкилполиаминов, в частности, можно назвать алкилполиамины с цепью жирного ряда, представленные на рынке под торговыми наименованиями Trinoram®, Duomeen®, Dinoram®, Triameen®, Armeen®, Polyram®, Lilamin® и Cemulcat®.

В качестве предпочтительного примера можно привести Trinoram®S,

представляющий собой талловый дипропилентриамин, известный также под наименованием н-(таллоил)дипропилентриамин (CAS 61791-57-9).

Композиция добавок

В композиции добавок, соответствующей изобретению, массовое отношение количества первого соединения (1) к количеству второго соединения (2) лежит в диапазоне от 1 до 10, предпочтительно, от 1 до 6, более предпочтительно, от 1 до 5, еще более предпочтительно, от 1,5 до 4.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, композиция также содержит органический растворитель.

Например, органический растворитель выбран из группы, состоящей из алифатических и/или ароматических углеводородов и/или выбран из смесей углеводородов, например, бензиновых, дизельных, керосиновых фракций, декана, пентадекана, толуола, ксилола, этилбензола, полиэфиров.

Предпочтительно, смесь растворителей представляет собой смесь ароматических растворителей, содержащую ароматические соединения, имеющие 10 атомов углерода, и/или ароматические соединения, имеющие 9 атомов углерода, и/или ксилолов.

В одном из вариантов осуществления изобретения соединение (2) вводят в смесь, предварительно разведенную в смеси растворителей: 50% об. органического растворителя, описанного выше, такого как Solvarex, и 50% об. ксилола.

В этом случае смесь ароматических растворителей, предпочтительно, вводят в раствор модифицированной алкилфенол-альдегидной смолы (которая уже содержит 50% об. растворителя) и сополимеров в объемном количестве, лежащем в диапазоне от 5 до 90% об./об. относительно смеси ароматических растворителей (C₁₀, C₉ и/или ксилол), предпочтительно, от 10 до 80% об./об., более предпочтительно, от 30 до 80% об./об., особенно предпочтительно, от 35 до 70% об./об.

Большая часть ароматических соединений в органическом растворителе типично включает 10 атомов углерода. Например, растворитель выбран из следующих: Solvarex 10®, Solvarex 10 LN®, Solvent Naphta®, Shellsol AB®, Shellsol D®, Solvesso 150®, Solvesso 150 ND®.

Первое соединение (1), предпочтительно, присутствует в композиции добавок в количестве, лежащем в диапазоне от 2 до 50% масс., предпочтительно, от 3 до 40%, более предпочтительно, от 5 до 35% масс. относительно общей массы композиции.

Второе соединение (2) (модифицированная алкилфенол-альдегидная смола), предпочтительно, присутствует в композиции добавок в количестве, лежащем в диапазоне от 1 до 50% масс., предпочтительно, от 2 до 40%, более предпочтительно, от 5 до 30% масс. относительно общей массы композиции.

Другие добавки в композиции

Композиция добавок также может содержать одну или несколько дополнительных добавок, отличных от указанных добавок, соответствующих изобретению.

В качестве дополнительных добавок, которые могут быть введены в композицию,

можно назвать следующие: дисперсанты/моющие средства, ингибиторы коррозии, биоциды, деэмульгаторы или противовспениватели, ингибиторы образования отложений парафинов; добавки для снижения точки потери текучести, добавки, препятствующие осаждению парафинов; улавливатели H_2S , ингибиторы образования таких органических отложений, как нафтеновые кислоты, ингибиторы образования минеральных отложений, маркеры, термостабилизаторы, эмульгаторы, добавки для снижения трения, поверхностно-активные вещества и их смеси.

В частности, из дополнительных добавок можно назвать следующие:

а) противовспениватели, в частности (помимо прочего), выбранные из группы, состоящей из полисилоксанов, оксиалкилированных полисилоксанов и амидов жирных кислот, полученных из растительных или животных жиров;

б) моющие и/или антикоррозионные добавки, в частности (помимо прочего), выбранные из группы, состоящей из аминов, сукцинимидов, алкенилсукцинимидов, полиалкиламинов, полиалкилированных полиаминов, полиэфираминов; имидазолов; и солей четвертичного аммония, полученных из указанных выше соединений;

с) смазывающие или противоизносные добавки, в частности (помимо прочего), выбранные из группы, состоящей из жирных кислот и полученных из них эфиров или амидов, в частности, моноолеата глицерина, и производных моно- и полициклических карбоновых кислот;

д) добавки-модификаторы кристаллизации, добавки-ингибиторы образования отложений парафинов, добавки для снижения точки потери текучести; добавки-модификаторы реологических свойств при низкой температуре, такие как сополимеры этилен/винилпропионат (EVP), терполимеры этилен/винилацетат/винилверсатат (EA/AA/EOVA); терполимеры этилен/винилацетат/алкилакрилат; полиакрилаты; терполимеры акрилат/винилацетат/малеиновый ангидрид; амидированные сополимеры малеиновый ангидрид/алкил(мет)акрилат, получаемые посредством реакции между сополимером малеиновый ангидрид/алкил(мет)акрилат и алкиламином или полиалкиламином с углеводородной цепью, имеющей от 4 до 30 атомов углерода, предпочтительно, от 12 до 24 атомов углерода; амидированные сополимеры альфаолефин/малеиновый ангидрид, получаемые по реакции между сополимером альфаолефин/малеиновый ангидрид и алкиламином или полиалкиламином, при этом альфаолефин может быть выбран из альфаолефинов C_{10} - C_{50} , предпочтительно, C_{16} - C_{20} , и алкиламин или полиалкиламин имеет, преимущественно, углеводородную цепь, имеющую от 4 до 30 атомов углерода, предпочтительно, от 12 до 24 атомов углерода. Примерами терполимеров могут служить соединения, описанные в документах EP01692196, WO2009106743, WO2009106744, US4758365 и US4178951;

е) нейтрализаторы кислотности.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, композиция добавок содержит диспергирующую добавку. Этот вариант осуществления изобретения является предпочтительным, так как указанная композиция добавок содержит такой растворитель,

в частности, как фракция жидких углеводородов.

Например, диспергирующая добавка выбрана из поверхностно-активных веществ, сульфонатов, сульфокислот (нафталина, додецилбензола ...).

Нефтепродукт

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, композицию добавок вводят в жидкий нефтепродукт в таком количестве, что общее содержание двух соединений (1) и (2) лежит в диапазоне от 10 до 2500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 20 до 1800 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 50 до 1500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 70 до 1000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 100 до 800 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 400 до 700 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 550 до 650 вес. частей на миллион относительно общего веса нефтепродукта.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, композицию добавок вводят в жидкий нефтепродукт в таком количестве, что содержание соединения (1) лежит в диапазоне от 5 до 2495 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 10 до 2200 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 30 до 2000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 100 до 1500 вес. частей на миллион, относительно общего веса нефтепродукта.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, композицию добавок вводят в жидкий нефтепродукт в таком количестве, что содержание соединения (2) лежит в диапазоне от 5 до 1000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 10 до 800 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 20 до 700 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 10 до 500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 10 до 300 вес. частей на миллион относительно общего веса нефтепродукта.

В контексте настоящего изобретения выражение «жидкий нефтепродукт» является синонимом выражений сырая нефть (добытая из нефтяной скважины или находящаяся в нефтяной скважине, трубопроводе ...), топливо (предпочтительно, газойль), тяжелое жидкое топливо ...

Под «жидким» нефтепродуктом понимается, что нефтепродукт является жидким при температуре окружающей среды (25°C) и атмосферном давлении ($1,03 \cdot 10^5$ Па).

Предпочтительно, жидкий нефтепродукт представляет собой сырую нефть.

Сырая нефть получена из природного месторождения или геологической формации, предпочтительно, подземного пласта или подземной разработки. Нефть добыта из скважины или «буровой скважины», то есть, скважины, проникающей в подземный пласт, в котором находится нефть.

Скважинная сырая нефть может добываться как отдельно, так и в смеси с другими компонентами, например, водой, газом и/или рассолом, или с другими добавками, применяемыми при бурении (против известковых отложений ...).

Применение

Еще одним предметом изобретения является применение композиции добавок для

снижения динамической вязкости жидкого нефтепродукта, предпочтительно, при температуре, меньшей или равной 30°C, более предпочтительно, меньшей или равной 25°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 20°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 15°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 10°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 5°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 0°C или меньшей или равной -5°C, еще лучше, меньшей или равной -15°C.

Как хорошо известно специалистам в данной области, динамическая вязкость является параметром несжимаемой текучей среды, характеризующим ее сопротивление при ламинарном течении.

Вязкость измеряют при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR (controlled shear rate, регулируемая скорость сдвига): снимают кривые течения и получают вязкость. Этот способ измерения хорошо известен специалистам.

Композицию добавок, соответствующую изобретению, также применяют для ослабления явления агрегирования/кристаллизации парафинов; и/или для диспергирования парафинов и/или замедления их кристаллизации в жидком нефтепродукте.

Еще одним предметом изобретения является применение композиции добавок для сдерживания образования парафиновых отложений на стенках транспортного трубопровода для жидких нефтепродуктов.

Композицию добавок, соответствующую изобретению, также применяют для снижения точки потери текучести жидкого нефтепродукта. Точка потери текучести представляет собой наименьшую температуру, при которой вещество (сырая нефть) еще сохраняет текучесть. Ее измеряют согласно стандарта ASTM D5853.

Композицию добавок, соответствующую изобретению, также применяют для уменьшения напряжения сдвига, динамического сопротивления сдвигу и/или вязкости в потоке жидкого нефтепродукта, предпочтительно, при температуре, меньшей или равной 85°C, более предпочтительно, меньшей или равной 75°C, более предпочтительно, меньшей или равной 65°C, более предпочтительно, меньшей или равной 55°C, более предпочтительно, меньшей или равной 45°C, более предпочтительно, меньшей или равной 35°C, более предпочтительно, меньшей или равной 25°C, более предпочтительно, меньшей или равной 10°C, более предпочтительно, меньшей или равной 5°C, более предпочтительно, меньшей или равной 0°C, еще лучше, меньшей или равной -5°C, еще лучше, меньшей или равной -15°C.

Напряжение сдвига - это отношение силы, прикладываемой тангенциально к поверхности, к площади поперечного сечения, тангенциального этой силе. Напряжение сдвига измеряют при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR. На основании кривых течения устанавливают напряжение сдвига.

Жидкий нефтепродукт, предпочтительно, представляет собой газойль, сырую

нефть или тяжелое жидкое топливо, предпочтительно, сырую нефть.

Изобретение направлено на упрощение добычи сырой нефти, в частности, путем исключения/ингибирования/замедления/сокращения кристаллизации и, следовательно, явления агрегирования парафинов. Это явление может иметь место в композициях с самым разным содержанием парафинов.

Способ уменьшения вязкости жидкого нефтепродукта

Изобретение также направлено на способ уменьшения вязкости жидкого нефтепродукта и/или ослабления явления агрегирования парафинов и/или диспергирования парафинов и/или замедления кристаллизации парафинов в жидком нефтепродукте, включающий, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

- изготавливают композицию добавок, определенную выше, а затем
- вводят указанную композицию добавок в жидкий нефтепродукт, предпочтительно, сырую нефть.

Указанную композицию добавок вводят в жидкий нефтепродукт при достаточно высокой температуре, то есть, когда парафины еще растворены в матрице нефтепродукта, например, от 45 до 90°C, предпочтительно, от 60 до 90°C.

Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, указанную композицию добавок вводят в жидкий нефтепродукт в таком количестве, что общее содержание двух соединений (1) и (2) лежит в диапазоне от 10 до 2500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 20 до 1800 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 50 до 1500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 70 до 1000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 100 до 800 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 400 до 700 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 550 до 650 вес. частей на миллион.

Приведенные ниже примеры предназначены для пояснения изобретения и не имеют ограничительного характера.

ПРИМЕРЫ

В нижеследующих примерах величины содержания, выраженные в частях на миллион, даны по массе. Сокращение «ав» означает активное вещество.

Пример 1: Использованные добавки

В примерах использованы следующие добавки:

В качестве первого соединения (1), соответствующего изобретению:

- гомополимер, полученный путем радикальной полимеризации мономеров бегенилакрилата, характеризующийся молярным весом M_w 20000 г/моль, именуемый далее С1; соединение С1 применено в форме раствора полиакрилата с концентрацией 32% масс. в ароматическом растворителе С₁₀;

- непривитой сополимер этилена и винилацетата (EVA), включающий 33% масс. винилацетата, характеризующийся молярным весом $M_n=15440$ г/моль, $M_w=48025$ г/моль (показатель полидисперсности $I_p=3,1$), именуемый далее С2; соединение С2 применено в форме раствора сополимера EVA с концентрацией 20% масс. в ароматическом растворителе С₁₀;

- привитой сополимер этилена и винилацетата (EVA), включающий 5% масс. винилацетата и 74% масс. бегенилакрилата, характеризующийся молярным весом $M_n=24471$ г/моль, $M_w=118528$ г/моль (показатель полидисперсности $I_p=4,8$), именуемый далее С3; соединение С3 применено в форме раствора привитого сополимера EVA с концентрацией 38% масс. в ароматическом растворителе C_{10} .

В качестве второго соединения (2), соответствующего изобретению: модифицированная алкилфенол-альдегидная смола, именуемая далее Res1, способ синтеза которой описан ниже.

Для сравнения в примерах также использована добавка полиизобутиленсукцинимид, именуемая далее PIBSI, полученная путем конденсации сукцинового ангидрида, привитого группой полиизобутилена, с молярным весом M_w 1000 г/моль и тетраэтиленпентамина.

Среднечисленный молекулярный вес (M_n) и средневесовой молекулярный вес (M_w) определяли при помощи системы пространственно-экслюзионной гельпроникающей хроматографии AGILENT PL-GPC50-Plus. В качестве растворителя для элюирования использовали тетрагидрофуран, в качестве стандартов - полистиролы.

Синтез модифицированной алкилфенол-альдегидной смолы (Res1)

Этап 1: На первом этапе путем конденсации пара-нонилфенола и формальдегида (например, способом, описанным в EP857776) получили алкилфенол-альдегидную смолу с вязкостью при 50°C от 1800 до 4800 мПа·с (вязкость измеряли при 50°C при помощи динамического реометра со скоростью сдвига 10 c^{-1} для смолы, разбавленной 30% масс. ароматического растворителя (Solvesso 150 ®)).

Этап 2: На втором этапе алкилфенольную смолу, полученную на первом этапе, модифицировали посредством реакции Манниха, добавив 2 молярных эквивалента формальдегида и 2 молярных эквивалента таллового дипропилентриамин, известного под наименованием н-(таллоил)дипропилентриамин, представленного на рынке, например, под маркой Trinoram S®, относительно алкилфенольной смолы, полученной на первом этапе.

Параметры смолы (Res1), полученной на втором этапе, представлены в таблице 1:

Таблица 1

Алкилполиамин	Сухое вещество (1г/30 мин/ 200°C)	Кинематическая вязкость (мм ² /с) (1)	N_{Phe} (2)
Trinoram S®	50%	120	14,1

(1) Кинематическую вязкость измеряли в соответствии со стандартом NF EN ISO3405 при 40°C для смолы, разбавленной 50% масс. растворителя Solvesso 150®,

(2) Среднее число фенольных ядер в молекуле смолы (N_{Phe}) определяли методом протонного ядерного магнитного резонанса.

Пример 2: Композиции добавок, содержащие C1+Res1

2.1. Измерение напряжения сдвига

Соединение C1 и/или смолу Res1 вводили в сырую нефть и при разных температурах измеряли напряжение сдвига при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в

конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR. Измерения проводили при степени сдвига 90 с^{-1} .

Полученные величины напряжения сдвига (выраженные в Па) представлены в таблице 2.

Таблица 2

Температура	Сравнительный пример 1: Сырая нефть без добавок	Сравнительный пример 2: Сырая нефть+1000 ppm* C1 (или 320 ppm* ав**)	Согласно изобретению: Сырая нефть+1000 ppm* добавок=800 ppm* C1+200 ppm* Res1; или ав**: 256 ppm* C1+100 ppm* Res1; весовое отношение ав** C1/Res1 2,56:1
65°C	4,61	4,31	3,96
55°C	7,93	7,10	6,39
45°C	13,68	12,05	10,78
35°C	23,63	20,64	18,25
25°C	48,97	40,14	34,83

* частей на миллион

** на активное вещество

Представленные выше результаты указывают на то, что напряжение сдвига сырой нефти, содержащей композицию добавок, соответствующую изобретению, меньше напряжения сдвига сырой нефти без добавок (сравнительный пример 1) и смеси сырой нефти и соединения C1 (сравнительный пример 2).

2.2. Измерение динамической вязкости

На основе соединения C1 и смолы Res1 приготовили следующие композиции добавок, соответствующие изобретению, разбавленные органическим растворителем, представлявшим собой смесь ароматических соединений C₉ и ксилолов:

- Композиция добавок A1: C1+Res1 с весовым отношением C1/Res1 4:1 (или на ав 2,56:1);

- Композиция добавок A2: C1+Res1 с весовым отношением C1/Res1 3:1 (или на ав 1,92:1).

Каждая композиция содержала 35% вес. добавок и 65% вес. органического растворителя.

Композиции A1 и A2 вводили в сырую нефть и измеряли динамическую вязкость при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR. Измерения проводили при степени сдвига 38 с^{-1} .

Полученные величины динамической вязкости (выраженные в мПа·с) представлены в таблице 3.

Таблица 3

	Вязкость при 23°C	Вязкость при 18°C
Сравнительный пример: сырая нефть без добавок	2540	5290
Согласно изобретению: сырая	2214	5111

нефть+2000 ppm* A1		
Согласно изобретению: сырая нефть+2000 ppm* A2	2113	4688

* частей на миллион

Представленные выше результаты указывают на то, что динамическая вязкость сырой нефти, содержащей композиции добавок, соответствующие изобретению, меньше динамической вязкости сырой нефти без добавок (сравнительный пример).

Также проведено сравнение композиции A1 со смолой Res1 отдельно. Динамическую вязкость измеряли при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR. Измерения проводили при степени сдвига 38 c^{-1} .

Полученные величины динамической вязкости (выраженные в мПа·с) представлены в таблице 4.

Таблица 4

	Вязкость при 23°C	Вязкость при 18°C
Сравнительный пример: сырая нефть без добавок	2540	5290
Сравнительный пример: сырая нефть+520 ppm* Res1 (260 ppm* ав**)	2240	4820
Сравнительный пример: сырая нефть+1300 ppm* Res1 (650 ppm* ав**)	2370	4950
Согласно изобретению: сырая нефть+1040 ppm* C1+260 ppm* Res1 (332,8 ppm* ав** C1+130 ppm* ав** Res1; весовое отношение C1/Res1=2,56:1)	2170	4690

*частей на миллион

**на активное вещество

Представленные выше результаты указывают на то, что добавление смолы индивидуально не позволяет в достаточной степени снизить вязкость, и что увеличение содержания смолы приводит к ухудшению параметров вязкости. Только синергический эффект соединения C1 и Res1 позволяет в достаточной степени снизить вязкость.

Пример 3: Композиции добавок, содержащие C2+Res1

3.1. Измерение динамической вязкости

Добавки C2, Res1 и PIBSI вводили в сырую нефть и при разных температурах и измеряли динамическую вязкость при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR. Измерения проводили при степени сдвига $0,02 \text{ c}^{-1}$.

Полученные величины вязкости (выраженные в мПа·с) представлены в таблице 5.

Таблица 5

Температура	Сырая нефть	Сырая нефть+500 ppm* C2	Сырая нефть+400 ppm* C2+100 ppm* PIBSI (или ma**: 80	Сырая нефть+400 ppm* C2+100 ppm* Res1 (или ав**: 80
-------------	-------------	-------------------------	--	---

		(или 100 ppm* ав**))	ppm* C2+50 ppm* PIBSI; весовое отношение 1,6:1)	ppm* C2+50 ppm* Res1; весовое отношение 1,6:1)
25°C	124,38	3,43	8,74	2,11
20°C	448,83	38,03	48,16	25,55
15°C	2029,30	128,93	164,17	94,16
10°C	4738,80	269,10	584,25	258,30

*частей на миллион

**на активное вещество

Также проведены измерения при постоянной температуре 10°C и переменной степени сдвига от 10 до 500 с⁻¹.

Полученные величины вязкости (выраженные в мПа·с) представлены в таблице 6.

Таблица 6

Степень сдвига	Сырая нефть	Сырая нефть+500 ppm* C2 (или 100 ppm* ав**))	Сырая нефть+400 ppm* C2+100 ppm* PIBSI (или ав** : 80 ppm* C2+50 ppm* PIBSI; весовое отношение 1,6:1)	Сырая нефть+400 ppm* C2+100 ppm* Res1 (или ав** : 80 ppm* C2+50 ppm* Res1; весовое отношение 1,6:1)
10 с ⁻¹	22,45	0,65	1,61	1,02
100 с ⁻¹	6,30	0,19	0,55	0,18
500 с ⁻¹	1,01	0,16	0,39	0,18

*частей на миллион

**на активное вещество

Результаты, представленные в таблицах 5 и 6, указывают на то, что композиция добавок, соответствующая изобретению (сочетание C2+Res1), позволяет существенно уменьшить вязкость по сравнению с тремя сравнительными примерами.

Кроме этого, композиция добавок, соответствующая изобретению, позволяет уменьшить количество используемого активного вещества EVA (соединение C2) при одновременном повышении способности снижать вязкость при охлаждении, в отличие от добавления PIBSI в количестве, эквивалентном общему количеству задействованных добавок.

3.2. Измерение предела текучести

Измерение предела текучести при 10°C проводили с той же сырой нефтью, в которую были добавлены те же соединения, что и в примере 3.1.

Измерения проводили при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR при степени сдвига 38 с⁻¹.

Полученные величины предела текучести (выраженные в Па) представлены в таблице 7.

Таблица 7

Сырая нефть	Сырая нефть+500 ppm* C2 (или 100 ppm* ав**))	Сырая нефть+400 ppm* C2+100 ppm* PIBSI (или ав** : 80 ppm* C2+50 ppm* PIBSI; весовое отношение 1,6:1)	Сырая нефть+400 ppm* C2+100 ppm* Res1 (или ав** : 80 ppm* C2+50 ppm* Res1; весовое отношение 1,6:1)

52,31	3,16	6,84	3,43
-------	------	------	------

*частей на миллион

**на активное вещество

Эти результаты указывают на то, что композиция добавок, соответствующая изобретению (сочетание C2+Res1) позволяет существенно снизить предел текучести по сравнению с тремя сравнительными примерами.

Кроме этого, композиция добавок, соответствующая изобретению, позволяет уменьшить количество используемого активного вещества EVA (соединение C2), при одновременном повышении способности снижать предел текучести, в отличие от добавления PIBSI в количестве, эквивалентном общему количеству задействованных добавок.

Пример 4: Композиции добавок, содержащие C3+Res1

4.1. Измерение динамической вязкости

На основе соединения C3 и смолы Res1 приготовили следующую композицию добавок, соответствующую изобретению, разбавленную органическим растворителем, представлявшим собой смесь ароматических соединений C₉ и ксилолов:

- Композиция добавок А3: C3+Res1 с весовым отношением C3/Res1 4:1 (или на ав 3,04:1).

Композицию А3 вводили в сырую нефть с плотностью при 15°C 0,911 г/см³ и точкой потери текучести +15°C.

Измерение динамической вязкости проводили при помощи реометра Anton Paar MCR 302 в конфигурации с коаксиальными цилиндрами 27 мм, режим CSR при степени сдвига 38 с⁻¹.

Полученные величины вязкости (выраженные в мПа·с) представлены в таблице 8.

Таблица 8

	Вязкость при 23°C	Вязкость при 18°C
Сравнительный пример: сырая нефть без добавок	1000	2000
Согласно изобретению: сырая нефть+1250 ppm* А3	500	1000

*частей на миллион

Представленные выше результаты указывают на то, что динамическая вязкость сырой нефти, содержащей композицию добавок, соответствующую изобретению, меньше динамической вязкости сырой нефти без добавок (сравнительный пример).

Также проведено сравнение композиции А3 со смолой Res1 отдельно.

Полученные величины вязкости (выраженные в мПа·с) представлены в таблице 9.

Таблица 9

	Вязкость при 23°C	Вязкость при 18°C
Сравнительный пример: сырая нефть без добавок	1000	2000
Сравнительный пример: сырая	1000	2000

нефть+50 ppm* Res1 (25 ppm* ав**)		
Согласно изобретению: сырая нефть+9,6 ppm* С3+2,4 ppm* Res1 (3,65 ppm* ав** С3+1,2 ppm* ав** Res1; весовое отношение С1/Res1=3,04:1)	700	1500

*частей на миллион

**на активное вещество

Представленные выше результаты указывают на то, что добавление смолы индивидуально не позволяет снизить вязкость сырой нефти. Только синергический эффект соединения С3 и Res1 приводит к существенному уменьшению вязкости.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция добавок, содержащая:

(1) по меньшей мере, одно первое соединение, выбранное из:

(i) сополимеров этилена и винилацетата с молекулярным весом M_n в диапазоне от 10000 до 60000 г·моль⁻¹, необязательно привитых, по меньшей мере, одной алкил(мет)акрилатной группой с насыщенной алкильной цепью, имеющей от 12 до 30 атомов углерода; и

(ii) полимеров, содержащих, по меньшей мере, 90% мол. звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера с насыщенной алкильной цепью, содержащей от 18 до 22 атомов углерода;

(2) по меньшей мере, одно второе соединение, выбранное из модифицированных алкилфенол-альдегидных смол;

при этом указанные модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены по реакции Манниха между поликонденсационной алкилфенол-альдегидной смолой и

- по меньшей мере, одним альдегидом и/или кетоном, содержащим от 1 до 8 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, содержащим, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, имеющую от 1 до 30 атомов углерода;

при этом указанная поликонденсационная алкилфенол-альдегидная смола, в свою очередь, может быть получена путем конденсации:

- по меньшей мере, алкилфенола, замещенного, по меньшей мере, одной алкильной группой, линейной или разветвленной, имеющей от 1 до 30 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одного альдегида и/или кетона, имеющего от 1 до 8 атомов углерода; и

в которой массовое отношение количества первого соединения (1) к количеству второго соединения (2) лежит в диапазоне от 1 до 10.

2. Композиция по п. 1, в которой массовое отношение количества первого соединения (1) к количеству второго соединения (2) лежит в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно, от 1 до 5, более предпочтительно, от 1,5 до 4.

3. Композиция по любому из пп. 1 или 2, в которой прививаемые группы алкил(мет)акрилата полимеров (i) имеют насыщенную алкильную цепь, имеющую от 14 до 26 атомов углерода, предпочтительно, от 18 до 22 атомов углерода.

4. Композиция по любому из пп. 1-3, в которой полимеры (ii) включают, по меньшей мере, 95% мол., предпочтительно, по меньшей мере, 98% мол., более предпочтительно, 100% мол. указанных звеньев, образованных из алкил(мет)акрилатного мономера.

5. Композиция по любому из пп. 1-4, в которой указанные модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены по реакции Манниха между поликонденсационной алкилфенол-альдегидной смолой и

- по меньшей мере, одним альдегидом и/или кетоном, имеющим от 1 до 4 атомов углерода, и

- по меньшей мере, одним углеводородным соединением, включающим, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, имеющую от 4 до 30 атомов углерода;

при этом указанная поликонденсационная алкилфенол-альдегидная смола, в свою очередь, может быть получена путем конденсации:

- моноалкилфенола и

- по меньшей мере, одного альдегида и/или одного кетона, имеющего от 1 до 4 атомов углерода.

6. Композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены из п-нонилфенола, формальдегида и, по меньшей мере, одного углеводородного соединения, содержащего, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу.

7. Композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой модифицированные алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены из п-нонилфенола, и среднее число фенольных ядер в одной молекуле модифицированной п-нонилфенол-альдегидной смолы лежит в диапазоне от 6 до 25, предпочтительно, от 8 до 17, еще более предпочтительно, от 9 до 16.

8. Композиция по любому из предшествующих пунктов, в которой углеводородное соединение, содержащее, по меньшей мере, одну алкилполиаминогруппу, содержит, по меньшей мере, две группы первичного амина и цепь жирного ряда, имеющую от 12 до 24 атомов углерода, предпочтительно, от 12 до 22 атомов углерода, предпочтительно, указанное углеводородное соединение представляет собой талловый дипропилентриамин.

9. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что дополнительно включает органический растворитель, предпочтительно, выбранный из ароматических растворителей, например, ксилола; жидких углеводородных фракций, например, фракции газойля; и смесей указанных растворителей.

10. Применение композиции по любому из предшествующих пунктов для снижения динамической вязкости жидкого нефтепродукта, предпочтительно, при температуре, меньшей или равной 30°C, более предпочтительно, меньшей или равной 25°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 20°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 15°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 10°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 5°C, еще более предпочтительно, меньшей или равной 0°C или меньшей или равной -5°C, еще лучше, меньшей или равной -15°C.

11. Применение композиции по любому из пп. 1-9 для ограничения агрегирования парафинов и/или для диспергирования парафинов и/или замедления их кристаллизации в жидком нефтепродукте.

12. Применение композиции по любому из пп. 1-9 для снижения точки потери текучести жидкого нефтепродукта.

13. Применение композиции по любому из пп. 1-9 для сдерживания образования

отложений парафинов на стенках транспортного трубопровода жидкого нефтепродукта.

14. Применение по любому из пп. 10-13, в котором жидким нефтепродуктом является газойль, сырая нефть или тяжелое жидкое топливо, предпочтительно, сырая нефть.

15. Применение по любому из пп. 10-14, в котором модифицированную алкилфенол-альдегидную смолу вводят в композицию добавок в количестве, лежащем в диапазоне от 100 до 20000 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 1000 до 15000 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 2000 до 12000 вес. частей на миллион, еще более предпочтительно, от 3000 до 10000 вес. частей на миллион, наиболее предпочтительно, от 4000 до 5000 вес. частей на миллион относительно общего веса композиции.

16. Способ снижения вязкости жидкого нефтепродукта, и/или ограничения агрегирования парафинов, и/или диспергирования парафинов, и/или замедления кристаллизации парафинов в жидком нефтепродукте, предпочтительно, сырой нефти, включающий, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

- готовят композицию добавок по любому из пп. 1-9, а затем
- вводят указанную композицию добавок в указанный жидкий нефтепродукт в таком количестве, что общее содержание двух соединений (1) и (2) лежит в диапазоне от 10 до 2500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 20 до 1800 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 50 до 1500 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 70 до 1000 вес. частей на миллион, предпочтительно, от 100 до 800 вес. частей на миллион, более предпочтительно, от 400 до 700 вес. частей на миллион, еще более предпочтительно, от 550 до 650 вес. частей на миллион.

По доверенности