

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045907**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.01.17

(21) Номер заявки
202290423

(22) Дата подачи заявки
2020.06.18

(51) Int. Cl. **C09K 8/524** (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)

(54) **ИНГИБИТОРЫ ОТЛОЖЕНИЯ ПАРАФИНОВ С УЛУЧШЕННОЙ ТЕКУЧЕСТЬЮ**

(31) **19188740.5**

(32) **2019.07.29**

(33) **EP**

(43) **2022.04.15**

(86) **PCT/EP2020/066851**

(87) **WO 2021/018467 2021.02.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CN)**

(72) Изобретатель:

**Фойстель Михаэль, Круль Маттиас
(DE)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(56) **US-A1-2007051033**
US-A1-2013023453
WO-A1-2014071041
EP-A1-0400874
US-A1-2002166995

(57) В настоящем изобретении описана композиция ингибитора отложения парафинов, содержащая А) продукт реакции, получаемый реакцией i) карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток, с ii) алкилен полиамином, В) полимерный ингибитор отложения парафинов и С) органический растворитель.

B1

045907

045907

B1

В настоящем изобретении описаны ингибиторы отложения парафинов, которые облегчают работу при низких температурах и могут применяться в качестве присадки для улучшения текучести при низкой температуре, присадки для понижения температуры застывания, понизителя вязкости и т.п. для улучшения свойств парафинсодержащих углеводородных жидкостей.

Сырая нефть, продукты ее перегонки и кубовые остатки после перегонки представляют собой сложные смеси веществ различного типа, например, насыщенных и ненасыщенных углеводородов, ароматических веществ, смол и асфальтенов. Некоторые из них могут вызывать проблемы при производстве, транспортировке, хранении и/или дальнейшей переработке.

В частности, длинноцепочечные n-парафины, содержащие по меньшей мере 18 атомов углерода, склонны кристаллизоваться и формировать восковые твердые вещества при охлаждении нефти. Растворимость этих компонентов, например, в сырой нефти сильно зависит от температуры. Они обычно растворимы в сырой нефти в скважинных условиях, т.е. при высокой температуре и высоком давлении. Однако, когда нефть доставляется на поверхность, ее температура и давление понижаются. Когда температура падает ниже специфичной для данного сорта нефти температуры образования воска, начинается кристаллизация воска в форме тонких пластинок, хлопьев и/или тонких игл. При дальнейшем охлаждении эти пластинки, хлопья и/или иглы превращаются в трехмерную сеть, в которую включено и удерживается относительно большое количество жидких компонентов. Соответственно, нефть теряет свою текучесть, даже несмотря на то, что большая часть нефти остается жидкой. Вследствие этого может ухудшиться транспортировка через трубопроводы и другое производственное оборудование, и в хранилищах значительные количества нефти могут удерживаться в парафинах, которые кристаллизуются в особенности у стенок хранилища. Это явление часто называют гелеобразованием. Гелеобразование не ограничивается сырой нефтью, но также наблюдается в тяжелых продуктах ее переработки, например, в средних дистиллятах, тяжелом котельном топливе, флотском мазуте, жидком топливе для судовых котлов и кубовых остатках, которые содержат большое количество n-парафинов и страдают от этого явления.

Проблемы с текучестью, которые вызваны гелеобразованием нефтепродуктов, можно уменьшить различными способами, включая подогрев трубопроводов и/или хранилищ, разбавление нефти растворителем или добавление так называемых "ингибиторов отложения парафинов". Ингибиторы отложения парафинов предотвращают гелеобразование нефтепродуктов путем модификации кристаллической структуры парафинов, выпадающих в осадок при охлаждении. В некоторых случаях эти добавки способствуют формированию большого количества мелких парафиновых кристаллов, которые слишком малы для формирования геля; они частично нарушают дальнейший рост кристаллов и предотвращают образование больших пластинок и/или хлопьев. По обоим этим механизмам образование трехмерной сети парафиновых кристаллов ("воск") может быть задержано или даже предотвращено. Поскольку добавки такого рода обычно понижают температуру застывания нефти, их называют также понизителями температуры застывания нефти (ПТЗ). Температурой застывания называют самую низкую температуру, при которой образец нефти все еще обладает текучестью в процессе охлаждения. Температуру застывания нефти можно определить, например, согласно DIN ISO 3016, ASTM D5853 или ASTM D97.

Большинство обычных ингибиторов отложения парафинов представляют собой растворимые в нефти синтетические полимерные соединения, например, сополимеры этилена с виниловыми сложными эфирами и/или алкил(мет)акрилатами, поли(алкил(мет)акрилатами), сополимеры этилена с привитыми алкил(мет)акрилатами, этерифицированные, амидированные и/или имидизированные сополимеры maleиновой кислоты и oleфинов, и алкилфенол-альдегидные смолы.

Однако, технология ингибиторов отложения парафинов, основанная на синтетических полимерных соединениях, страдает тем недостатком, что данные полимеры без растворителей являются твердыми или по меньшей мере высоковязкими жидкостями при температуре окружающей среды. Не содержащие растворителя полимеры обычно имеют температуры плавления выше 40°C и часто даже выше 60°C. Поэтому транспортировка ингибитора отложения парафинов из танков (стационарных или расположенных на грузовиках) после хранения или транспортировки, и перекачка ингибитора отложения парафинов в место применения требует соблюдения мер предосторожности, например, нагревания и/или разбавления растворителем. Соответственно, большинство распространенных ингибиторов отложения парафинов применяется в виде высокоразбавленных составов с активными концентрациями обычно ниже 50 мас.% и часто между 3 и 30 мас.%. Поскольку распространенные полимерные понизители температуры застывания обычно нефтерастворимы, их составы в органических, предпочтительно ароматических, растворителях, таких как толуол, ксилол или ксилоловые хвосты, являются предпочтительным выбором. Тем не менее, многие из понизителей температуры застывания и ингибиторов отложения парафинов, доступных в настоящее время на рынке, затвердевают при температурах от 5 до 35°C, что делает такие системы не особо применимыми в районах с низкой температурой или в зимних условиях. Альтернативно были предложены также дисперсии понизителей температуры застывания в воде и/или других полярных растворителях, имеющих низкую растворимость понизителей температуры застывания. Разумеется, высоко-разбавленные составы в свою очередь вызывают другие недостатки, включая стоимость растворителя, хранение, транспортировку и применение больших объемов.

Другим подходом к ингибированию отложения парафинов, соответственно, понижению температу-

ры застывания нефти, является использование специфичных сурфактантов. Эти предпочтительно мономерные добавки имеют длинноцепочечную гидрокарбильную группу, которая способна адсорбироваться или сокристаллизоваться с парафинами, и полярную группу, которая предотвращает присоединение других парафинов к уже сформированному кристаллу.

В US 3169980 описаны полиамиды, образованные из полиалкилен полиамида и смеси жирных кислот, содержащей главным образом жирные кислоты с разветвленной цепью, содержащие 12-30 атомов углерода, и где полиамиды содержат 1-3 аминогруппы в дополнение к амидным группам. Полиамиды могут применяться в качестве понизителей температуры застывания базовых масел со смазочной вязкостью и в углеводородном топливе.

Однако для эффективного понижения температуры застывания необходимо большое количество таких полиамидов, что делает данный способ коммерчески непривлекательным, в особенности для обработки ископаемого сырья, такого как сырая нефть. В другом подходе продукты реакции жирных кислот с полиаминами использовались в комбинации с общеизвестными полимерными ингибиторами отложения парафинов. В некоторых случаях сообщалось о синергетическом влиянии на температуру застывания обработанной сырой нефти.

В EP 0326356 продемонстрировано дальнейшее снижение предельной температуры холодной фильтруемости (CFPP) и температуры застывания котельного топлива, когда соль олеиновой кислоты и олеилимидазолина применяли в дополнение к сшитому сложноэфирному соединению и полимерному улучшителю текучести.

В WO 98/33846 раскрыты дисперсии сложноэфирных полимеров (например, поли(алкилакрилатов)) для уменьшения образования воска или отложений в воск-содержащей нефти, где сложноэфирный полимер присутствует в виде твердых частиц или в форме капелек раствора или суспензии сложноэфирного полимера в первой жидкости, диспергированной по типу эмульсии во второй жидкости. Дисперсии могут также содержать мономерную добавку с длинноцепочечной углеводородной группой, содержащей по меньшей мере 10 атомов углерода и полярную группу. Полярная группа может содержать один или больше атомов азота, например, в составе первичной, вторичной или третичной аминогруппы, или в составе амидной группы. Это может быть полиамин, имеющий длинноцепочечную углеводородную группу, непосредственно присоединенную к одному атому азота, амидоамин, например, N-таллоил-1,3-пропилен диамин, или N-гетероциклическое соединение с длинноцепочечным алифатическим гидрокарбиллом, например, N-2-аминоэтил-2-олеил-имидазолин.

В WO 2004/037953 раскрыты продукты реакции жирных кислот и гидроксилалкиламинов или аминоалкиламинов для дополнительного улучшения холодной текучести топлива, содержащего EVA сополимер.

В US 2007/0051033 раскрыт способ снижения температуры застывания и/или ингибирования или подавления формирования парафиновых отложений в жидких углеводородах, таких как сырая нефть и нефтяное топливо, с использованием имидазолинов. В нем также раскрыт способ повышения эффективности не-имидазолинового ингибитора отложения парафина, например, акрилатного сополимера, алкилакрилат-винилпиридинового сополимера, этилен-винилацетатного сополимера, сополимера малеинового ангидрида со сложным эфиром, разветвленного полиэтилена, нафталина, антрацена, микрокристаллического воска и/или асфальтена, посредством добавления к нему имидазолина. Комбинация имидазолинового и не-имидазолинового ингибитора отложения парафина демонстрирует синергетическое снижение температуры застывания в нефти. Данные имидазолины можно получить реакцией полиамида с жирной кислотой.

В WO 2013/123160 раскрыты смазочные композиции, содержащие этерифицированные сополимеры, имеющие основную цепь, содержащую звенья, образованные из α -олефинового мономера и ненасыщенной по этиленовому типу карбоновой кислоты или ее производного. Данные препараты могут дополнительно содержать ингибитор коррозии, такой как продукт конденсации жирной кислоты и полиамида, и/или понизитель температуры застывания.

В WO 2014/071041 раскрыт способ снижения вязкости тяжелых кубовых углеводородов, включающий смешивание тяжелых кубовых углеводородов с добавкой, содержащей: первый компонент, выбранный из группы, состоящей из необязательно алкоксилированных алкилфенол-альдегидных (аминных) смол, сополимеров α -олефина с малеиновым ангидридом, и привитых полимеров, включающих полуэфир/амидные и полный эфир/амидные производные; и второй компонент, который представляет собой синергист и выбран из группы, состоящей из полиаминов, амидоаминов, имидазолинов и их комбинаций. Когда синергист представляет собой амидоамин, он может представлять собой амид жирной кислоты таллового жира и полиамида; когда синергист представляет собой имидазолин, его можно получить из жирной кислоты таллового жира-амидоамина и полиамида. Единственный приведенный пример представляет собой комбинацию алкоксилированной фенольной смолы и имидазолина.

Однако существует постоянная потребность в более эффективных средствах снижения температуры застывания парафинсодержащих углеводородных жидкостей, а также ингибирования или подавления отложений в них парафина. Сюда относятся также добавки, позволяющие сильнее понижать температуру

застывания, добавки, более эффективно ингибирующие и/или подавляющие образование парафиновых отложений, добавки, обеспечивающие такой же эффект при более низких дозировках, добавки, которые можно применять (перекачивать) при более низкой температуре, и/или добавки, которые подходят для обработки более широкого ряда разных углеводородных жидкостей. Особенно проблемными углеводородными жидкостями, подлежащими обработке, являются тяжелые и сверхтяжелые сорта сырой нефти, и особенно сорта, содержащие высокий процент парафинов, например более 40% и, в особенности, более 50% парафинов, и сорта, содержащие большие количества парафинов и асфальтенов, например, с суммарным количеством парафинов и асфальтенов более 65%, и в особенности - более 70%, где содержание парафинов (насыщенных) и асфальтенов определяют анализом по методу SARA. Кроме того, сохраняется потребность в ингибиторах отложения парафинов, более удобных в работе. Это может проявляться, например, в снижении температуры застывания добавки, имеющей ту же концентрацию полимерного актива, или в уменьшении вязкости добавки, имеющей ту же концентрацию полимерного актива, при определенной температуре, или наоборот - в более высоком содержании актива в добавке, имеющей ту же температуру застывания и/или вязкость. Обе опции являются желательными, поскольку они облегчают логистику, включая уменьшение складских площадей и стоимости транспортировки.

Соответственно, имеется потребность в концентрированных ингибиторах отложения парафинов, способных к перекачке и предпочтительно текучих при низких температурах, например, при температуре окружающей среды, без необходимости нагревать их. Предпочтительно, такие концентрированные ингибиторы отложения парафинов должны быть способны к перекачке, например, при температуре ниже 25°C, более предпочтительно ниже 20°C, еще более предпочтительно ниже 15°C и в экстремальных случаях даже ниже 10°C, или даже ниже 0°C, при этом с сохранением высокого содержания актива. Сходным образом, такие добавки должны хорошо растворяться в обрабатываемой парафинсодержащей углеводородной жидкости при этих низких температурах. Сходным образом, желательна разработка ингибиторов отложения парафинов, позволяющих сильнее снижать температуру застывания.

Неожиданно было обнаружено, что композиция, содержащая полимерный ингибитор отложения парафинов и минорное количество содобавки, представляющей собой продукт реакции карбоновой кислоты, содержащей циклоалифатическое структурное звено, с полиамином, решает многие из перечисленных проблем. В такой рецептуре (составе) температура застывания и вязкость полимерного ингибитора отложения парафинов снижены по сравнению с композицией, не содержащей указанную содобавку, и поэтому повышается ее обрабатываемость при низких температурах. В добавках, содержащих два или больше полимерных ингибиторов отложения парафинов с ограниченной совместимостью, добавление указанной содобавки улучшает совместимость полимеров и приводит к получению прозрачных составов, обладающих уменьшенной вязкостью. Кроме того, присутствие указанной добавки значительно улучшает растворение полимерного ингибитора отложения парафинов в парафинсодержащей углеводородной жидкости. Кроме того, присутствие указанной добавки в такой композиции синергетически повышает эффективность работы полимерного ингибитора отложения парафинов в парафинсодержащих углеводородных жидкостях и, в особенности, в минеральных маслах, например в сырой нефти, и в жидкостях, получаемых из минерального масла.

В первом аспекте настоящего изобретения описана композиция ингибитора отложения парафинов, содержащая

- A) продукт реакции, получаемый реакцией
 - i) карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный (углеводородный) остаток, с ii) алкилен полиамином,
- B) полимерный ингибитор отложения парафинов, и
- C) органический растворитель.

Во втором аспекте, в настоящем изобретении описано применение продукта реакции (A), получаемого реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), с алкилен полиамином (ii) для снижения температуры застывания и/или вязкости полимерного ингибитора отложения парафинов (B), где (A) и/или (B) растворены или диспергированы в органическом растворителе (C).

В третьем аспекте, в настоящем изобретении описан способ снижения вязкости полимерного ингибитора отложения парафинов (B), включающий смешивание полимерного ингибитора отложения парафинов (B) с продуктом реакции (A), получаемым реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), с алкилен полиамином (ii), где (A) и/или (B) растворены или диспергированы в органическом растворителе (C).

В четвертом аспекте, в настоящем изобретении описано применение продукта реакции (A), получаемого реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), с алкилен полиамином (ii) для улучшения растворения полимерного ингибитора отложения парафинов (B) в парафинсодержащей углеводородной жидкости, где (A) и/или (B) растворены или диспергированы в органическом растворителе (C).

В пятом аспекте, в настоящем изобретении описан способ дополнительного улучшения холодной текучести нефти и/или получаемой из нефти жидкости, содержащей полимерный ингибитор отложения

парафинов (В), где данный способ включает смешивание продукта реакции (А), получаемого реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), с алкилен полиамином (ii), с парафинсодержащей углеводородной жидкостью, содержащей полимерный ингибитор отложения парафинов (В).

В шестом аспекте, в настоящем изобретении описана парафинсодержащая углеводородная жидкость, содержащая

А) продукт реакции, получаемый реакцией

i) карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток, с ii) алкилен полиамином, и

В) полимерный ингибитор отложения парафинов.

В седьмом аспекте, в настоящем изобретении описано применение композиции ингибитора отложения парафинов по первому аспекту настоящего изобретения в качестве понизителя температуры застывания для парафинсодержащей углеводородной жидкости.

В восьмом аспекте, в настоящем изобретении описан способ снижения температуры застывания парафинсодержащей углеводородной жидкости путем добавления композиции ингибитора отложения парафинов по первому аспекту настоящего изобретения в парафинсодержащую углеводородную жидкость.

Дополнительное улучшение холодной текучести означает, что температура застывания парафинсодержащей углеводородной жидкости, содержащей (А) и (В), ниже, чем температура застывания парафинсодержащей углеводородной жидкости, содержащей только то же количество (В). Далее по тексту продукт реакции, получаемый реакцией карбоновой кислоты (i), содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток, с алкилен полиамином (ii) именуется также содобавкой (А).

Содобавка (А)

Предпочтительные продукты реакции, получаемые реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный (углеводородный) остаток (i), с алкилен полиамином (ii), включают амидоамины, имидазолины и их смеси.

В первом предпочтительном варианте осуществления, продукт реакции (А) карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), и алкилен полиамина (ii) представляет собой амидоамин общей формулы (1)



где R^1 представляет собой необязательно замещенный гидрокарбильный остаток, содержащий 5-70 атомов углерода, который содержит по меньшей мере один циклоалифатический структурный фрагмент, R^2 и R^3 независимо друг от друга выбраны из водорода и гидрокарбильного остатка, содержащего 1-20 атомов углерода,

R^4 представляет собой водород или гидрокарбильный остаток, содержащий 1-20 атомов углерода,

R^5 независимо от R^4 выбран из водорода, необязательно замещенного гидрокарбильного остатка, содержащего 1-20 атомов углерода, и ацильной группы, имеющей структуру $-C(=O)-R^1$,

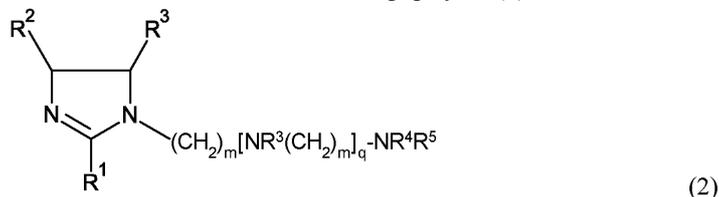
при условии, что R^4 и R^5 вместе могут формировать 5- или 6-членное кольцо,

о представляет собой целое число от 2 до 5, и предпочтительно 2 или 3,

m представляет собой целое число от 2 до 5, и предпочтительно 2 или 3, и

p равен 0 или целому числу от 1 до 10, и предпочтительно целому числу от 1 до 3.

Во втором предпочтительном варианте осуществления, продукт реакции (А) карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), и алкилен полиамина (ii) представляет собой имидазолин общей формулы (2):



где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 и m имеют те же значения, которые приведены выше для общей формулы (1), и q равен 0 или целому числу от 1 до 9, и предпочтительно равен 1 или 2.

Продукты реакции формул (1) и (2) можно получить реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), с алкилен полиамином (ii). В то время как низкая температура проведения реакции способствует образованию амидоаминов формулы (1), высокая температура и/или увеличенное время реакции способствует образованию циклических имидазолинов формулы (2). В предпочтительном варианте осуществления, содобавка (А) содержит и амидоамины формулы (1), и имидазолины формулы (2). Предпочтительно, соотношение амидоаминов (1) и имидазолинов (2) составляет между 50:1 и 1:20, более предпочтительно между 20:1 и 1:10, более предпочтительно между 10:1 и 1:5, и особенно предпочтительно между 5:1 и 1:2 массовых частей действующих веществ, например между 50:1 и 1:10, или между 50:1 и 1:5, или между 50:1 и 1:2, или ме-

жду 20:1 и 1:20, или между 20:1 и 1,5, или между 20:1 и 1:2, или между 10:1 и 1:20, или между 10:1 и 1:10, или между 10:1 и 1:1, или между 5:1 и 1:20, или между 5:1 и 1:10, или между 5:1 и 1:5 массовых частей действующих веществ.

Циклоалифатические карбоновые кислоты (i)

В предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i), используемая для получения добавки (A), содержит необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток, содержащий от 6 до 70, более предпочтительно от 10 до 50 и особенно предпочтительно от 12 до 40 атомов углерода, например от 6 до 50, или от 6 до 40, или от 10 до 70, или от 10 до 40, или от 12 до 70, или от 12 до 50 атомов углерода. Предпочтительно, циклоалифатический структурный фрагмент соединен с карбоксильной группой либо напрямую через С-С связь, либо через спейсер (соединительный фрагмент). Предпочтительными спейсерами являются алкиленовые группы, содержащие от 1 до 10, и предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода.

В предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) содержит моноциклический структурный фрагмент. В более предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) содержит полициклический структурный фрагмент. Предпочтительные полициклические структурные фрагменты содержат 2-10 колец, и более предпочтительно 3-6 колец, например 2-6 колец, и особенно предпочтительно 2 или три кольца. Когда присутствуют два или более колец, они предпочтительно аннелированы через два общих для этих колец атома. В более предпочтительном варианте осуществления, каждый циклический гидрокарбильный структурный фрагмент представляет собой пяти- и/или шестичленное кольцо. В более предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) содержит по меньшей мере два пяти- и/или шестичленных кольца, предпочтительно соединенных друг с другом через два вицинальных атома углерода. Предпочтительно, циклоалифатические структурные фрагменты содержат максимум один гетероатом, например атом кислорода или азота, но более предпочтительно все атомы в кольцах представляют собой атомы углерода. Циклоалифатический гидрокарбильный остаток в карбоновой кислоте может быть насыщенным или ненасыщенным. Предпочтительно, ненасыщенные циклоалифатические гидрокарбильные остатки содержат одну, две или три С=С-двойные связи. Двойные связи могут находиться в циклических структурных фрагментах, или они могут быть присоединены к ним, однако каждое кольцо содержит максимум одну двойную связь.

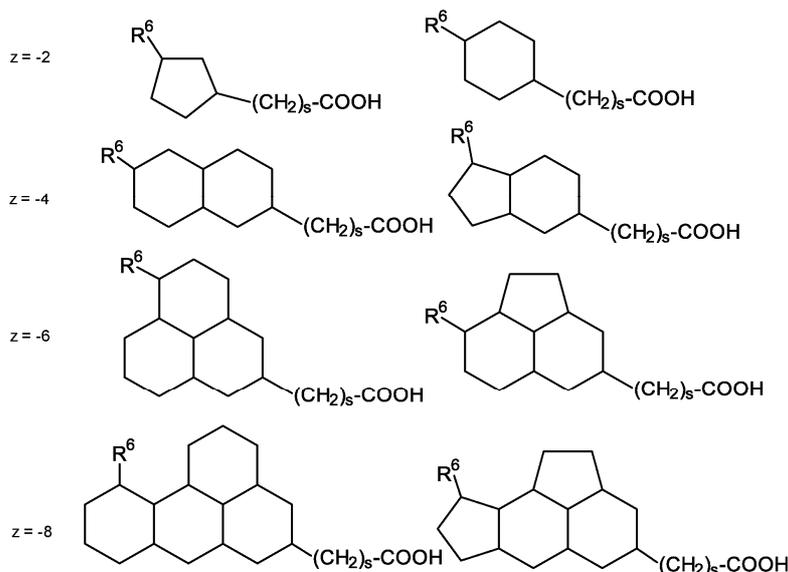
В предпочтительном варианте осуществления, циклоалифатический гидрокарбильный остаток в карбоновой кислоте (i) содержит один или больше дополнительных заместителей. Примерами предпочтительных дополнительных заместителей являются алкильные группы, содержащие 1-10 атомов углерода, алкенильные группы, содержащие 2-10 атомов углерода, гидроксил, алкокси-группа и галоген, например, хлор, фтор или бром. В особенно предпочтительном варианте осуществления, циклоалифатический структурный фрагмент содержит по меньшей мере одну алкильную группу, содержащую 1-10 атомов углерода, или алкенильную группу, содержащую 2-10 атомов углерода.

Предпочтительные карбоновые кислоты (i) для получения содобавки (A) представляют собой нафтенновые кислоты и смоляные кислоты. Коммерчески доступные смеси этих кислот особенно предпочтительны.

В первом предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) представляет собой нафтенную кислоту. Термин "нафтенная кислота" относится к группе карбоновых кислот, присутствующих в сырой нефти, которые представляют собой нафтены (циклопарафины), содержащие карбоксильную группу. Они могут содержать один или больше циклоалифатических структурных фрагментов. Циклоалифатический структурный фрагмент ("фрагмент") включает один или несколько циклопентановых и циклогексановых колец. В нафтенных кислотах, содержащих два или больше циклических фрагментов, они предпочтительно являются конденсированными. Карбоксильная группа может быть связана напрямую с циклоалифатическим фрагментом или с алкильным остатком, связанным с циклоалифатическим фрагментом. В предпочтительном варианте осуществления, карбоксильная группа присоединена к алкильной боковой цепи, а не напрямую к кольцу. Предпочтительные нафтенные кислоты состоят главным образом из алкил-замещенных циклоалифатических карбоновых кислот.

Нафтенные кислоты описываются общей формулой $C_nF_{2n+z}O_2$, в которой n означает число атомов углерода, и z представляет собой отрицательное целое число, которое характеризует дефицит атомов водорода, возникающий вследствие образования кольца. Абсолютное значение z, деленное на 2, дает число колец в конкретном соединении. Например, z равен -2 в моноциклических нафтенных кислотах, равен -4 в бициклических нафтенных кислотах, равен -6 в трициклических кислотах, и равен -8 в тетрациклических кислотах. В предпочтительных нафтенных кислотах n представляет собой целое число от 7 до 71, более предпочтительно от 11 до 51, и особенно предпочтительно от 13 до 41, например, от 7 до 51, или от 7 до 41, или от 11 до 71, или от 11 до 41, или от 13 до 71, или от 13 до 51. Предпочтительно, z представляет собой целое число между -2 и -12, например -2, -4, -6, -8, -10 или -12.

Примеры химических структур нафтенных кислот приведены ниже, где R⁶ представляет собой алкильный остаток, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, и s равен нулю или целому числу между 1 и 10, и предпочтительно между 1 и 4. Формулы разных нафтенных кислот сгруппированы по семействам колец, т.е. согласно общим структурам, имеющим разное число колец (z).



Было показано, что применение смеси двух или больше индивидуальных нафтенных кислот является особенно предпочтительным. Кислоты могут варьироваться, например, по числу атомов углерода, числу членов в циклах и/или стереохимии. Например, для конкретного z гомолога существует более одного изомера, и молекулярные веса различаются на 2 единицы массы (H_2) между z -сериями и на 14 единиц массы (CH_2) между n -сериями.

В более предпочтительном варианте осуществления, описанные выше нафтенные кислоты реагируют с алкилен полиамином (ii) в смеси с минорным количеством ациклической карбоновой кислоты формулы $C_nH_{2n+z}O_2$, где z равен нулю. Эти ациклические соединения являются высокоразветвленными, в отличие от жирных кислот, и часто ассоциированы с циклическими нафтенными кислотами. Предпочтительно, содержание ациклических компонентов в смеси циклических и нециклических нафтенных кислот ниже 50 мол.%, более предпочтительно - ниже 30 мол.%, и особенно предпочтительно - ниже 25 мол.%.

Нафтенные кислоты можно получить экстракцией из минеральных масел, например, из сырой нефти или ее дистиллятов, таких как дизельное топливо, реактивное топливо и керосин. Основной фракцией являются карбоновые кислоты с углеродным скелетом, содержащим от 7 до примерно 30 атомов углерода на молекулу, и в особенности от 10 до 22 атомов углерода на молекулу, например, от 7 до 22 атомов углерода на молекулу или от 9 до примерно 30 атомов углерода на молекулу. Состав смесей нафтенных кислот, экстрагированных из минеральных масел, может варьироваться в зависимости от состава сырой нефти, а также от метода экстракции. Нафтенные кислоты, выделенные из сырой нефти, могут содержать, например, компоненты с углеродным числом главным образом в диапазоне от C_6 до C_{16} (что соответствует диапазону молекулярных масс примерно от 116 до 250) и с примерно следующим распределением числа колец: 0 колец (24%), 1 кольцо (39%), 2 кольца (30%), 3 кольца (5%) и 4 кольца (2%). В другом примере они могут иметь углеродное число в диапазоне от 14 до 27 (что соответствует диапазону молекулярных масс примерно от 220 до 368) и с примерно следующим распределением числа колец: 0 колец (20%), 1 кольцо (23%), 2 кольца (20%), 3 кольца (20%) и 4 кольца (18%).

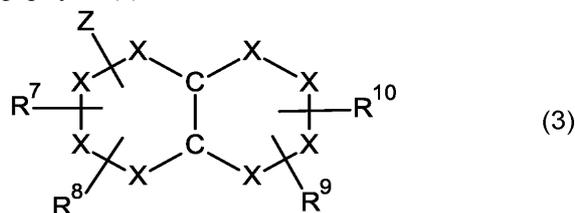
Средний молекулярный вес нафтенных кислот и смесей нафтенных кислот, предпочтительный для различных аспектов по настоящему изобретению, в целом составляет между 120 и до более 700 г/моль, более предпочтительно между 180 и 420 г/моль, и особенно предпочтительно между 190 и 350 г/моль, например между 120 и 420 г/моль, или между 120 и 350 г/моль, или между 180 и более 700 г/моль, или между 180 и 350 г/моль, или между 190 и более 700 г/моль, или между 190 и 420 г/моль.

Кислотное число предпочтительных нафтенных кислот и смесей нафтенных кислот предпочтительно находится в диапазоне между 80 и 400 мг КОН/г, более предпочтительно в диапазоне между 120 и 270 мг КОН/г, и особенно между 140 и 250 мг КОН/г, например в диапазоне между 80 и 270 мг КОН/г, или между 80 и 250 мг КОН/г, или между 120 и 400 мг КОН/г, или между 120 и 250 мг КОН/г, или между 140 и 400 мг КОН/г, или между 140 и 270 мг КОН/г.

Во втором предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, карбоновая кислота, содержащая необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), представляет собой кислоту на основе натуральных смол. Эти натуральные смолы могут быть получены, например, экстракцией из смолистых деревьев, в особенности из смолистых хвойных деревьев, и могут быть выделены из полученных экстрактов перегонкой. Среди смоляных кислот предпочтительными являются абиетиновая кислота, дигидроабиетиновая кислота, тетрагидроабиетиновая кислота, дегидроабиетиновая кислота, неоабиетиновая кислота, пимаровая кислота, левопимаровая кислота и палюстровая кислота, а также их производные. На практике было обнаружено, что можно применять смеси разных полицикли-

ческих карбоновых кислот. Предпочтительные смеси смоляных кислот имеют кислотное число между 150 и 200 мг КОН/г, и в особенности между 160 и 185 мг КОН/г, например, между 150 и 185 мг КОН/г, или между 160 и 200 мг КОН/г.

В предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) представляет собой углеводородное соединение общей формулы (3):

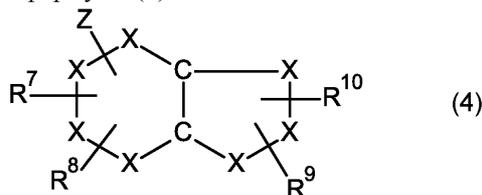


где X представляет собой углерод, азот и/или кислород, при условии, что каждый из структурных фрагментов, состоящих из четырех X, соединенных друг с другом, состоит либо из 4 атомов углерода, либо из 3 атомов углерода и одного атома кислорода или одного атома азота,

R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} одинаковые или разные и каждый представляют собой атом водорода или гидрокарбильную группу, каждый из которых связан с по меньшей мере одним атомом одного из двух колец, и эти гидрокарбильные группы выбраны из алкильных групп, содержащих 1-5 атомов углерода, арильных групп и гидрокарбильных колец, содержащих 5-6 атомов, которые необязательно содержат гетероатом, такой как азот или кислород, где углеводородное кольцо является насыщенным или ненасыщенным, незамещенным или замещенным необязательно олефиновым алифатическим радикалом, содержащим 1-4 атомов углерода, где в каждом случае два из R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} радикалов образуют гидрокарбильное кольцо, и

Z представляет собой карбоксильную группу или алкильный радикал, содержащий по меньшей мере одну карбоксильную группу.

В более предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) представляет собой углеводородное соединение общей формулы (4):



в котором X представляет собой углерод, азот и/или кислород, при условии, что максимум один X в каждом кольце представляет собой гетероатом, такой как азот или кислород, и остальные атомы X представляют собой атомы углерода,

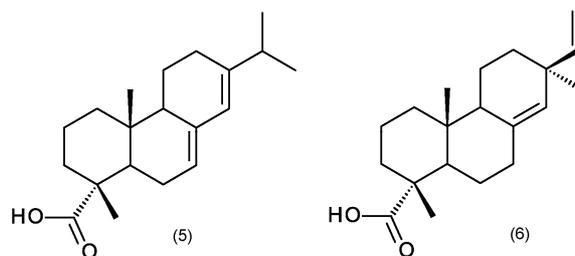
R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} каждый из них имеет указанные выше значения, и

Z связан с по меньшей мере одним атомом по меньшей мере одного из двух колец и представляет собой карбоксильную группу или алкильный радикал, содержащий по меньшей мере одну карбоксильную группу.

Особенно предпочтительные карбоновые кислоты (i), содержащие полициклический гидрокарбильный остаток формулы (3) или (4), содержат от 12 до 32 атомов углерода, более предпочтительно от 16 до 28 атомов углерода, и особенно предпочтительно от 18 до 24 атомов углерода, включая карбоксильную группу, например, от 12 до 28, или от 12 до 24, или от 16 до 32, или от 16 до 24, или от 18 до 32, или от 18 до 28 атомов углерода, включая карбоксильную группу. R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} радикалы предпочтительно каждый представляют собой алкильные радикалы, такие как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил и винил. Предпочтительно, карбоксильная группа Z связана напрямую (непосредственно) с кольцевой системой. Альтернативно, карбоксильная группа Z связана с кольцевой системой через алкиленовую группу, например, через метиленовую группу.

В формулах (3) и (4), циклоалифатический гидрокарбильный остаток карбоновой кислоты (i) может быть насыщенным или ненасыщенным. Предпочтительно, ненасыщенные циклоалифатические гидрокарбильные остатки содержат одну, две или три С=С-двойные связи. Двойные связи могут находиться в циклических структурных фрагментах или они могут быть присоединены к ним, однако каждое кольцо содержит максимум одну двойную связь. Предпочтительно, по меньшей мере одна кольцевая система содержит двойную связь.

Особенно предпочтительные смоляные кислоты имеют эмпирическую формулу $C_{19}H_{29}COOH$ и содержат три сконденсированных алифатических кольца. Примерами предпочтительных смоляных кислот являются абиетиновая кислота (5) и пимаровая кислота (6).



Подходящими являются также смеси нафтеновых кислот и смоляных кислот. Предпочтительно, они смешаны в весовом соотношении между 1:10 и 10:1, и особенно предпочтительно между 1:5 и 5:1, например, между 1:5 и 10:1, или между 1:10 и 5:1.

В более предпочтительном варианте осуществления, карбоновую кислоту, содержащую необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), используют для получения содобавки (A) в смеси с минорным количеством практически линейной карбоновой кислоты. Термин "практически линейная" означает, что гидрокарбильный остаток карбоновой кислоты может иметь разветвления, например, алкильные разветвления и/или двойные связи, но не содержит циклических структур. Предпочтительные практически линейные карбоновые кислоты содержат 10-28, более предпочтительно 12-26, и особенно предпочтительно 14-24 атомов углерода, например, 10-26, или 10-24, или 12-28, или 12-24, или 14-28, или 14-26 атомов углерода. Предпочтительной группой практически линейных карбоновых кислот являются жирные кислоты. Особенно предпочтительные жирные кислоты являются линейными. Предпочтительные жирные кислоты могут быть насыщенными или ненасыщенными, и более предпочтительно они являются ненасыщенными. Предпочтительные ненасыщенные жирные кислоты содержат одну, две или три С=C двойных связей. Примерами ненасыщенных жирных кислот являются пальмитолеиновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота. Предпочтительно, содержание практически линейных карбоновых кислот в смеси с карбоновыми кислотами, содержащими необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), составляет менее 50 мол.%, более предпочтительно - менее 30 мол.% и особенно предпочтительно - менее 25 мол.%. Когда присутствуют практически линейные карбоновые кислоты, указанная мольная доля относится к суммарному содержанию карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), и практически линейной карбоновой кислоты.

Также является приемлемым использование производных карбоновых кислот (i), например, их ангидридов или сложных эфиров с низшими спиртами, для синтеза содобавки (A). Предпочтительные низшие спирты содержат 1-6 атомов углерода и в особенности 1-4 атомов углерода. Примерами предпочтительных низших спиртов являются метанол, этанол, пропанол, изопропанол и различные изомеры бутанола.

Алкилен полиамины (ii)

Термин "алкилен полиамин" при использовании в настоящем тексте относится к органическим молекулам, содержащим две или больше аминогрупп, отделенных друг от друга алкиленовыми группами, содержащими по меньшей мере два атома углерода. Он включает диамины, а также полиамины, содержащие три или больше аминогрупп, например до 10 аминогрупп. Предпочтительные алкилен полиамины (ii) содержат от 2 до 30 атомов углерода, более предпочтительно от 3 до 20 атомов углерода, и особенно предпочтительно от 3 до 12 атомов углерода, например, от 2 до 20 атомов углерода, или от 2 до 12, или от 3 до 30 атомов углерода. В предпочтительном варианте осуществления, алкилен полиамин (ii) имеет общую формулу (7)



где R^2 и R^3 независимо друг от друга выбраны из водорода и гидрокарбильного остатка, содержащего 1-20 атомов углерода,

R^4 представляет собой водород или гидрокарбильный остаток, содержащий 1-20 атомов углерода,

R^5 независимо от R^4 выбран из водорода, необязательно замещенного гидрокарбильного остатка, содержащего 1-20 атомов углерода, и ацильной группы, имеющей структуру C(=O)-R^1 ,

при условии, что R^4 и R^5 вместе могут формировать 5- или 6-членное кольцо,

o представляет собой целое число от 2 до 5, и предпочтительно 2 или 3,

m представляет собой целое число от 2 до 5, и предпочтительно 2 или 3, и

p равен 0 или целому числу от 1 до 10.

В предпочтительных алкилен полиаминах формулы (7) p равен 0. Особенно предпочтительны алкилен диамины, где алкиленовая группа $\text{-(CH}_2\text{)}_o\text{-}$ содержит от 1 до примерно 10 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода, и особенно предпочтительно 2 или 3 атома углерода, например 2 атома углерода. Предпочтительно, R^2 представляет собой водород или алифатическую группу, содержащую до 10 атомов углерода. Наиболее предпочтительно, R^2 представляет собой водород. Предпочтительно, R^4 представляет собой водород или гидрокарбильный остаток, содержащий от 1 до 10, и особенно предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода. Предпочтительно, R^5 независимо от R^4 представляет

собой водород или необязательно замещенный гидрокарбильный остаток, содержащий от 1 до 10, и особенно предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода. В предпочтительном варианте осуществления, R^4 и R^5 оба представляют собой водород. В более предпочтительном варианте осуществления, R^4 представляет собой водород, и R^5 представляет собой необязательно замещенный гидрокарбильный остаток. Предпочтительный заместитель в алкильных группах R^5 представляет собой гидрокси-группу; соответственно, в предпочтительном варианте осуществления R^5 представляет собой гидроксиалкильную группу.

Предпочтительные алкилен диамины (ii) включают этилендиамин, пропилендиамин, 1,2-диаминопропан, тетраметилен диамин, 1,2-диаминобутан, 2,3-диаминобутан, гексаметилен диамин, октаметилен диамин и их высшие гомологи; примеры предпочтительных алкилен диаминов, содержащих N-алкилированные аминогруппы, включают N-метилэтилендиамин, N-этилэтилендиамин, N-октадецил этилендиамин, N-(гидроксиэтил)этилендиамин, N,N-диметиламиноэтиламин, N,N-диметиламинопропиламин, N,N-диэтиламинопропиламин, N,N-дипропиламинопропиламин, N,N-диметиламинобутиламин, N,N-диметиламинопентамин и их смеси.

В более предпочтительных алкилен полиаминах формулы (7) r представляет собой целое число между 1 и 7, и более предпочтительно между 2 и 4, например между 1 и 4, или между 2 и 10, или между 2 и 7. Особенно предпочтительны алкилен полиамины, где r равен 1, 2 или 3. Предпочтительные алкиленовые группы $-(CH_2)_o-$ и $-(CH_2)_m-$ независимо друг от друга содержат от 1 до примерно 10 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода, и особенно предпочтительно 2 или 3 атома углерода. Соответствующие индексы o и m могут быть одинаковыми или разными. В предпочтительном варианте осуществления они одинаковые. Предпочтительно, R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород или алифатическую группу, содержащую вплоть до 10 атомов углерода. Наиболее предпочтительно, R^2 и R^3 оба представляют собой водород. Предпочтительно, R^4 представляет собой водород или гидрокарбильный остаток, содержащий от 1 до 10, и особенно предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода. Предпочтительно, R^5 независимо от R^4 представляет собой водород или необязательно замещенный гидрокарбильный остаток, содержащий от 1 до 10, и особенно предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода. В предпочтительном варианте осуществления, R^4 и R^5 оба представляют собой водород. В более предпочтительном варианте осуществления, R^4 представляет собой водород, и R^5 представляет собой необязательно замещенный гидрокарбильный остаток. Предпочтительный заместитель в алкильных группах R^5 представляет собой гидрокси-группу; соответственно, в предпочтительном варианте осуществления R^5 представляет собой гидроксиалкильную группу.

В предпочтительном варианте осуществления, алкилен полиамин (7) содержит циклическую структуру, где R^4 и R^5 вместе образуют кольцо, содержащее, вместе с атомом азота, к которому они присоединены, 5- или 6-членное кольцо и содержащее один дополнительный атом азота. Предпочтительными структурами являются имидазолиновые и пиперазиновые структуры.

Предпочтительные алкилен полиамины (ii) включают этилен полиамины, пропилен полиамины, бутилен полиамины, пентилен полиамины и т.д., содержащие 3, 4, 5 или больше аминогрупп, и их смеси. Этилен полиамины являются особенно предпочтительными. Этилен полиамины можно получить реакцией этилендихлорида с аммиаком или реакцией этиленмина с реагентом, раскрывающим цикл, таким как вода, аммиак и т.д. Эти реакции приводят к получению сложной смеси полиалкилен полиаминов, включая циклические продукты конденсации, такие как пиперазины.

В более предпочтительном варианте осуществления, амин представляет собой полиамин кубового остатка или тяжелый полиамин. Такие смеси высших полиаминов получают при разгонке смеси полиаминов, получаемой, например, в ходе описанных выше процессов получения, после удаления низкомолекулярных полиаминов и летучих компонентов, что дает в остатке полиамин кубового остатка.

Примерами предпочтительных высших алкилен полиаминов (ii) являются диэтилен триамин, триэтилен тетрамин, тетраэтилен пентамин, пентаэтилен гексамин, гексаэтиленгептамин, гептаэтилен октамин, дипропилен триамин, трипропилен тетрамин и их высшие гомологи. Примеры предпочтительных полиалкилен аминов, содержащих N-алкилированные аминогруппы, включают 1-метил диэтилентриамин, N,N-дибутил диэтилентриамин и N-(гидроксиэтил) диэтилентриамин. Предпочтительными алкилен полиаминами, содержащими циклические фрагменты, являются 1-(2-аминоэтил) пиперазин, 2-метил-1-(2-аминобутил)пиперазин, 2-гептил-3-(2-аминопропил)имидазолин, 4-метил-3-(аминоэтил)имидазолин, 1,3-бис(2-аминоэтил)имидазолин и 1,4-бис(2-аминоэтил)пиперазин.

В предпочтительном варианте осуществления, карбоновая кислота (i) и алкилен полиамин (ii) реагируют в мольном соотношении между 5:1 и 1:5, более предпочтительно в мольном соотношении между 2:1 и 1:2, и особенно предпочтительно в мольном соотношении между 1,2:1 и 1:1,2, например в мольном соотношении между 5:1 и 1:2, или в мольном соотношении между 5:1 и 1:1,2, или в мольном соотношении между 2:1 и 1:5, или в мольном соотношении между 2:1 и 1,2, или в мольном соотношении между 1,2:1 и 1:5, или в мольном соотношении между 1,2:1 и 1:2. Для алкилен полиаминов (ii), содержащих 4 или больше атомов азота, мольную долю карбоновой кислоты можно удвоить для получения диамидов и/или бис-имидазолинов.

Предпочтительно, реакцию осуществляют путем смешивания реагентов и нагревания полученной смеси, предпочтительно при перемешивании, до температуры от примерно 100°C вплоть до температуры

разложения реакционной смеси. Присутствие растворителя в реакционной смеси часто является предпочтительным для облегчения перемешивания и контроля температуры. Растворитель может представлять собой углеводород или инертный полярный растворитель. Примерами подходящих растворителей являются бензол, толуол, ксилол, нефтя, н-гексан, циклогексан, додекан, октан и коммерчески доступные смеси углеводородов, включая минеральные масла, а также хлорбензол, этилендихлорид, диоксан, эфир, хлороформ, тетрагидрид углерода или нитробензол.

Температура проведения реакции зависит главным образом от природы используемых реагентов и целевых продуктов, которые желают получить. В целом, применяют температуру выше 100°C и вплоть до 150°C для получения амидоаминов формулы (1), имеющих главным образом амидные линкеры. При более высоких температурах, обычно выше примерно 150°C, образование имидазолинов формулы (2) становится главной реакцией. Как будет понятно квалифицированным специалистам в данной области, образование имидазолинов (2) требует присутствия первичной аминогруппы в алкилен полиамине (7), например, когда R² представляет собой водород. Кроме того, для образования имидазолинов (2) предпочтительным является алкилен полиамин (7), где n равен 2.

Следует понимать, что поскольку доступные моно- и полициклические карбоновые кислоты представляют собой смеси, поскольку некоторые из алкилен полиаминов представляют собой смеси, и поскольку мольные соотношения кислоты и амина могут варьироваться, продукты правильнее описывать как продукты реакции, а не как индивидуальные соединения.

Полимерные ингибиторы отложения парафинов (В)

Предпочтительными полимерными ингибиторами отложения парафинов (В) в различных аспектах настоящего изобретения являются, например,

- a) сополимеры этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или C₃-C₃₀-алкенами,
- b) гомо- или сополимеры ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот, содержащих C₁₂-C₃₀-алкильные радикалы, связанные через сложноэфирные, амидные и/или имидные группы,
- c) сополимеры этилена с привитыми ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами и/или простыми эфирами, и
- d) продукты конденсации алкил-замещенных фенолов с альдегидами и/или кетонами.

Предпочтительными сополимерами этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами или алкенами (a) являются в особенности те, которые, помимо этилена, содержат 4-18 мол.%, особенно 7-15 мол.%, по меньшей мере одного из следующих: виниловый сложный эфир, акриловый сложный эфир, метакриловый сложный эфир, алкилвиниловый простой эфир и/или алкен.

Виниловые сложные эфиры, содержащиеся в сополимерах этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или C₃-C₃₀-алкенами (a), предпочтительно имеют формулу (8)



в которой R¹¹ представляет собой C₁-C₃₀-алкил, предпочтительно C₄-C₁₆-алкил, в особенности C₆-C₁₂-алкил, например C₁-C₁₆-алкил, C₁-C₁₂-алкил, C₄-C₃₀-алкил, C₄-C₁₂-алкил, C₆-C₃₀-алкил или C₆-C₁₆-алкил.

Алкильные радикалы R¹¹ могут быть линейными или разветвленными. В предпочтительном варианте осуществления, алкильные радикалы представляют собой линейные алкильные радикалы, содержащие 1-18 атомов углерода. Особенно предпочтительными алкильными радикалами являются метил и этил. В более предпочтительном варианте осуществления, R¹¹ представляет собой разветвленный алкильный радикал, содержащий 3-30 атомов углерода, и более предпочтительно - от 5 до 16 атомов углерода. Особенно предпочтительные виниловые сложные эфиры образованы из вторичных и особенно третичных карбоновых кислот, у которых разветвление находится в альфа-положении к карбонильной группе. Особенно предпочтительны виниловые сложные эфиры третичных карбоновых кислот, которые также известны как виниловые сложные эфиры версатиковой кислоты и которые содержат неоалкильные радикалы, содержащие 5-11 атомов углерода, в особенности содержащие 8, 9 или 10 атомов углерода. Подходящие виниловые сложные эфиры включают винулацетат, винил пропионат, винил бутират, винил изобутират, винил гексаноат, винил гептаноат, винил октаноат, винил пивалат, винил 2-этилгексаноат, винил лаурат, винил стеарат и версатиковые сложные эфиры, такие как винил неонаноат, винил неодеcanoат, винил неоундеcanoат. Особенно предпочтительным виниловым сложным эфиром является винулацетат.

В другом варианте осуществления, указанные алкильные группы могут быть замещены одной или больше гидроксильными группами.

В более предпочтительном варианте осуществления, сополимеры этилена содержат винулацетат и по меньшей мере один дополнительный виниловый сложный эфир формулы 1, в которой R¹¹ представляет собой C₄-C₃₀-алкил, предпочтительно C₄-C₁₆-алкил, и в особенности C₆-C₁₂-алкил. Предпочтительными дополнительными виниловыми сложными эфирами являются описанные выше виниловые сложные эфиры.

ры с таким интервалом длины цепи.

Акриловые и метакриловые сложные эфиры, содержащиеся в сополимерах этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или С₃-С₃₀-алкенами (а), предпочтительно имеют формулу (9)



в которой R¹² представляет собой водород или метил, и

R¹³ представляет собой С₁-С₃₀-алкил, предпочтительно С₄-С₂₄-алкил, в особенности С₆-С₁₈-алкил, например С₁-С₁₈-алкил, С₁-С₂₄-алкил, С₄-С₃₀-алкил, С₄-С₁₈-алкил, С₆-С₃₀-алкил или С₆-С₂₄-алкил.

Алкильные радикалы R¹³ могут быть линейными или разветвленными. В предпочтительном варианте осуществления, они линейные. В более предпочтительном варианте осуществления, они имеют разветвление во 2-м положении к сложноэфирному фрагменту. Подходящие акриловые сложные 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, 2-пропилгептил (мет)акрилат, 4-метил-2-пропилгексил (мет)акрилат, децил (мет)акрилат, додецил (мет)акрилат, изо-тридецил (мет)акрилат, тетрадецил (мет)акрилат, гексадецил (мет)акрилат, изо-гептадецил (мет)акрилат, октадецил (мет)акрилат, эйкозил (мет)акрилат, и смеси этих сомономеров, формулировка "(мет)акрилат" включает соответствующие сложные эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты.

Алкилвиниловые простые эфиры, содержащиеся в сополимерах этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или С₃-С₃₀-алкенами (а), предпочтительно представляют собой соединения формулы (10)



в которой R¹⁴ представляет собой С₁-С₃₀-алкил, предпочтительно С₄-С₁₆-алкил, в особенности С₆-С₁₂-алкил, например С₁-С₁₆-алкил, С₁-С₁₂-алкил, С₄-С₃₀-алкил, С₄-С₁₂-алкил, С₆-С₃₀-алкил или С₆-С₁₆-алкил.

Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными. Подходящие алкилвиниловые простые эфиры включают, например, метилвиниловый простой эфир, этилвиниловый простой эфир, изобутилвиниловый простой эфир и их смеси.

Алкены, содержащиеся в сополимерах этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или С₃-С₃₀-алкенами (а), предпочтительно представляют собой мононенасыщенные углеводороды, содержащие 3-30 атомов углерода, более конкретно 4-16 атомов углерода, и в особенности 5-12 атомов углерода, например, 3-16 атомов углерода, 3-12 атомов углерода, 4-30 атомов углерода, 4-12 атомов углерода, 5-30 атомов углерода или 5-16 атомов углерода. Подходящие алкены включают пропен, бутен, изобутен, пентен, гексен, 4-метилпентен, гептен, октен, децен, диизобутилен и норборнен, и их производные, такие как метилнорборнен и винилнорборнен.

Алкильные радикалы R¹¹, R¹³ и R¹⁴ могут содержать минорные количества функциональных групп, например, амино-, амидо-, нитро-, циано-, гидрокси-, кето-групп, карбонильных, карбоксильных, сложноэфирных и сульфо-групп и/или атомы галогенов, при условии, что они не нарушают существенным образом углеводородный характер этих радикалов.

Особенно предпочтительные терполимеры этилена содержат, помимо этилена, предпочтительно 3,5-17 мол.%, и в особенности 5-15 мол.% винилацетата, и 0,1-10 мол.%, в особенности 0,2-5 мол.% по меньшей мере одного длинноцепочечного винилового сложного эфира, (мет)акрилового сложного эфира, винилового простого эфира и/или алкена, где суммарное содержание сомономера составляет между 4 и 18 мол.%, и предпочтительно между 7 и 15 мол.%. Особенно предпочтительными термономерами являются винил 2-этилгексаноат, винил неонаноат, винил неодаканоат, 2-этилгексил акрилат, 2-пропилгептил акрилат, 4-метил-2-пропилгексил акрилат и их смеси. Другие особенно предпочтительные сополимеры содержат, помимо этилена и 3,5-17,5 мол.% виниловых сложных эфиров, также 0,1-10 мол.% олефина, такого как пропен, бутен, изобутен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен, норборнен, стирол или любая их комбинация.

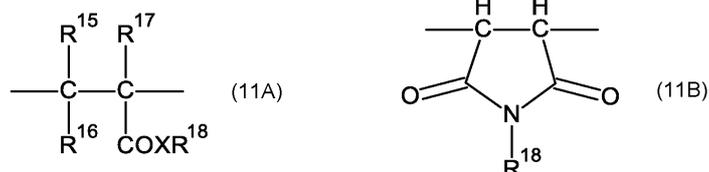
Среднечисловой молекулярный вес сополимеров этилена (а) согласно данным гель-проникающей хроматографии в ТГФ относительно полистирольных стандартов составляет предпочтительно от 2000 до 50000, и в особенности от 2500 до 30000 г/моль, например от 2000 до 30000 г/моль, или от 3000 до 50000 г/моль. Средневесовой молекулярный вес предпочтительно составляет от 5000 до 300000 г/моль, и в особенности от 7000 до 250000 г/моль, например, от 5000 до 250000 г/моль, или от 7000 до 300000 г/моль. Значения MF₁₉₀ для сополимеров этилена (а), измеренные согласно DIN 53735 при 190°C и нагрузке 2,16 кг, предпочтительно составляют от 0,1 до 1200 г/мин, и в особенности от 1 до 900 г/мин. Степень разветвления, определяемая методом ¹H-ЯМР спектроскопии, предпочтительно составляет от 1 до 12 CH₃/100 CH₂ групп, в особенности от 2 до 8 CH₃/100 CH₂ групп, которые не входят в состав сомономеров.

В предпочтительном варианте осуществления используется смесь двух или больше указанных выше сополимеров этилена (а), где полимеры, лежащие в основе смеси, различаются по меньшей мере одной характеристикой. Например, они могут содержать разные сомомеры и/или иметь разное соотношение сомономеров, и/или они могут иметь разные молекулярные массы и/или степени разветвления.

Сополимеры этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или C_3 - C_{30} -алкенами (а) получают известными способами (по этой теме см., например, например, Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5th edition, vol. A 21, pages 305 to 413). Подходящими способами является полимеризация в растворе, в суспензии и в газовой фазе, и полимеризация в объеме при высокой температуре. Предпочтительна полимеризация в объеме при высокой температуре, которую проводят при давлении 50-400 МПа, предпочтительно 100-300 МПа, и температурах 50-350°C, предпочтительно 100-300°C. Реакцию между сомономерами инициируют инициаторами, образующими свободные радикалы (свободнорадикальные инициаторы образования цепи). Этот класс веществ включает, например, кислород, гидропероксиды, пероксиды и азо-соединения, такие как кумол гидропероксид, т-бутил гидропероксид, дилауроил пероксид, дибензоил пероксид, бис(2-этилгексил) пероксодикарбонат, т-бутил пермалеат, т-бутил пербензоат, дикумил пероксид, т-бутилкумил пероксид, ди(т-бутил)пероксид, 2,2'-азобис(2-метилпропанонитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил).

Желаемый молекулярный вес сополимеров (а) для конкретной композиции смеси сомономеров регулируют путем варьирования давления и температуры в ходе реакции, и, при необходимости, добавлением регуляторов. Было обнаружено, что подходящими регуляторами являются водород, насыщенные или ненасыщенные углеводороды, например, пропан и пропен, альдегиды, например пропионовый альдегид, н-масляный альдегид и изомаляный альдегид, кетоны, например ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и циклогексанон, или спирты, например бутанол. В зависимости от целевого молекулярного веса, регуляторы вводят в количествах до 20 вес.%, предпочтительно 0,05-10 вес.%, относительно общего веса смеси сомономеров.

Предпочтительные гомо- или сополимеры ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот, имеющих C_{12} - C_{50} -алкильные радикалы, связанные через сложноэфирные, амидные и/или имидные группы (b), содержат повторяющиеся структурные элементы формул (11A) и/или (11B)



где R^{15} и R^{16} каждый независимо представляют собой водород, фенил или группу формулы $COXR^{18}$, R^{17} представляет собой водород, метил или группу формулы $-CH_2COXR^{18}$,

X представляет собой O, NH или NR^{18} ,
 R^{18} представляет собой водород или R^{24} , и

R^{24} представляет собой C_{12} - C_{50} -алкильный или алкиленовый радикал, предпочтительно C_{14} - C_{30} -алкильный или алкиленовый радикал, и особенно предпочтительно C_{18} - C_{24} -алкильный или алкиленовый радикал, например C_{12} - C_{30} -алкильный или алкиленовый радикал, C_{12} - C_{24} -алкильный или алкиленовый радикал, C_{14} - C_{50} -алкильный или алкиленовый радикал, C_{14} - C_{24} -алкильный или алкиленовый радикал, C_{18} - C_{50} -алкильный или алкиленовый радикал, или C_{18} - C_{30} -алкильный или алкиленовый радикал, при условии, что повторяющиеся структурные фрагменты (11A) содержат по меньшей мере одну и максимально две группы формулы $-COXR^{18}$ в одном структурном элементе, где по меньшей мере один радикал R^{18} представляет собой R^{24} .

Повторяющиеся структурные элементы формулы (11A) включают, но не ограничиваются ими, структуры, образованные из ненасыщенных по этиленовому типу сложных эфиров монокарбоновых кислот, амидов монокарбоновых кислот, моноэфиров дикарбоновых кислот, диэфиров дикарбоновых кислот, моноамидов дикарбоновых кислот, диамидов дикарбоновых кислот и их смесей.

Особенно предпочтительными гомо- и сополимерами (b) являются содержащие структурные фрагменты 11A, где R^{15} и R^{16} каждый представляют собой водород, X представляет собой O, и R^{17} представляет собой водород или метил. Эти структурные фрагменты 11A образованы из сложных эфиров монокарбоновых кислот, например, акриловой кислоты или метакриловой кислоты. Особенно предпочтительны сложные эфиры акриловой кислоты.

Другими особенно предпочтительными гомо- и сополимерами (b) являются содержащие структурные фрагменты формулы 11A, где один из R^{15} и R^{16} представляет собой $COXR^{24}$, а другой представляет собой водород, и R^{17} представляет собой водород. Такие структурные фрагменты образованы из моноэфиров, диэфиров, моноамидов и диамидов ненасыщенных по этиленовому типу дикарбоновых кислот, например, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты или итаконовой кислоты. Другими особенно предпочтительными гомо- и сополимерами (b) являются содержащие структурные фрагменты формулы 11B, которые образованы из имидов дикарбоновых кислот, например, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты или итаконовой кислоты.

Предпочтительными спиртами для этерификации ненасыщенных по этиленовому типу моно- и дикарбоновых кислот для получения сложных эфиров в качестве исходных соединений для получения гомо- или сополимеров (b), или для полимер-аналогичной реакции с соответствующими полимерами, со-

держащими кислотные группы, являются содержащие 12-50 атомов углерода, предпочтительно содержащие 14-30 атомов углерода, и в особенности содержащие 18-24 атомов углерода, например содержащие 12-30 атомов углерода, 12-24 атомов углерода, 14-50 атомов углерода, 14-24 атомов углерода, 18-50 атомов углерода или 18-30 атомов углерода. Они могут быть природного или синтетического происхождения. Алкильные радикалы предпочтительно линейные или по меньшей мере практически линейные. Термин "практически линейный" означает, что по меньшей мере 75 мол.%, и в особенности по меньшей мере 90 мол.% спиртов являются линейными. Подходящие жирные спирты включают 1-деканол, 1-додеканол, 1-тридеканол, изотридеканол, 1-тетрадеканол, 1-гексадеканол, 1-октадеканол, эйкозанол, докозанол, тетракозанол, гексакозанол и их смеси. Особенно предпочтительными являются смеси, получаемые из возобновляемых природных источников, например, жирный спирт кокосового масла, спирт таллового жира, гидрированный спирт таллового жира и бегениловый спирт.

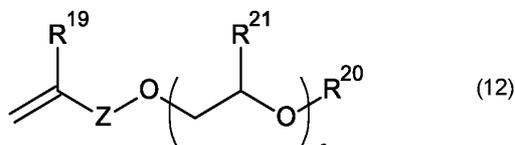
Предпочтительными аминами для амидирования и/или имидирования ненасыщенных по этиленовому типу моно- и дикарбоновых кислот для получения амидов/имидов в качестве исходных соединений для получения гомо- или сополимеров (b), или для полимер-аналогичной реакции с соответствующими полимерами, содержащими кислотные группы, являются содержащие 12-50 атомов углерода, предпочтительно содержащие 14-30 атомов углерода, и в особенности содержащие 18-24 атомов углерода, например, содержащие 12-30 атомов углерода, 12-24 атомов углерода, 14-50 атомов углерода, 14-24 атомов углерода, 18-50 атомов углерода или 18-30 атомов углерода. Они могут быть природного или синтетического происхождения. Алкильные радикалы предпочтительно линейные или по меньшей мере практически линейные. Подходящие жирные амины включают 1-дециламин, 1-додециламин, 1-тридециламин, изотридециламин, 1-тетрадециламин, 1-гексадециламин, 1-октадециламин, эйкозиламин, олеиламин и их смеси. Особенно предпочтительными являются смеси, получаемые из возобновляемых природных источников, например, жирный кокоамин, амин таллового жира, амин гидрогенизированного таллового жира и бегениламин.

В предпочтительном варианте осуществления, полимерный ингибитор отложения парафинов (b) представляет собой сополимер, содержащий помимо структурных фрагментов, образованных из C₁₂-C₅₀-алкиловых сложных эфиров ненасыщенных карбоновых кислот формул 11A и/или 11B, дополнительные сомономеры, такие как виниловые сложные эфиры формулы (8), C₁-C₁₈-алкил (мет)акриловые сложные эфиры формулы (9), алкилвиниловые сложные эфиры формулы (10) и/или алкены. Предпочтительные виниловые сложные эфиры соответствуют определению, приведенному для формулы (8). Особенно предпочтительным является винилацетат.

Предпочтительными алкенами в качестве сомономеров в полимерном ингибиторе отложения парафинов (b) являются α-олефины, т.е. линейные олефины с терминальной двойной связью, предпочтительно содержащие от 6 до 50 атомов углерода, более предпочтительно содержащие от 10 до 36 атомов углерода, более предпочтительно содержащие от 16 до 30 атомов углерода, и особенно предпочтительно содержащие от 18 до 24 атомов углерода, например содержащие от 10 до 50, или от 10 до 30, или от 10 до 24, или от 16 до 50, или от 16 до 36, или от 16 до 24, или от 18 до 50, или от 18 до 36, или от 18 до 30 атомов углерода. Примерами подходящих α-олефинов являются 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 1-додецен, 1-тридецен, 1-тетрадецен, 1-пентадецен, 1-гексадецен, 1-гептадецен, 1-октадецен, 1-нонадецен, 1-эйкозен, 1-геникозен, 1-докозен, 1-тетракозен и их смеси. Подходящими являются также коммерчески доступные смеси с фиксированным диапазоном длины цепочки, например, C₁₃₋₁₈-α-олефины, C₁₃₋₁₆-α-олефины, C₁₄₋₁₆-α-олефины, C₁₄₋₁₈-α-олефины, C₁₆₋₁₈-α-олефины, C₁₆₋₂₀-α-олефины, C₂₂₋₂₈-α-олефины, C₃₀₊-α-олефины.

Кроме того, предпочтительные сополимеры (b) могут содержать один или больше дополнительных сомономеров. Предпочтительными дополнительными сомономерами являются ненасыщенные по этиленовому типу соединения, содержащие функциональную группу, где функциональная группа предпочтительно содержит кислород и/или азот. Примерами таких сомономеров являются аллил полигликоли, гидроксипропил акрилат, гидроксипропил акрилат, гидроксипропил акрилат, диметиламиноэтил акрилат, амиды (мет)акриловой кислоты, винилпиридин, винилпирролидон, акриловая кислота, метакриловая кислота, п-ацетоксистирил, винил метоксиацетат и перфторалкил акрилат. Их содержание в полимере предпочтительно меньше 20 мол.%, в особенности между 1 и 15 мол.%, например между 2 и 10 мол.%, например между 1 и 20 мол.%, между 2 и 20 мол.% или между 1 и 10 мол.%.

Аллил полигликоли, подходящие в качестве сомономеров, в предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения могут содержать 1-50 этокси- и/или пропокси-фрагментов и соответствуют формуле (12):



где R¹⁹ представляет собой водород или метил,

Z представляет собой C₁-C₃-алкил,

R²⁰ представляет собой водород, C₁-C₃₀-алкил, циклоалкил, арил или -C(O)-R²²,

R²¹ представляет собой водород или C₁-C₂₀-алкил,

R²² представляет собой C₁-C₃₀-алкил, C₃-C₃₀-алкенил, циклоалкил или арил, и

г равен числу от 1 до 50, предпочтительно от 1 до 30.

Особенно предпочтительны сомомеры формулы 12, в которой R¹⁹ и R²¹ каждый представляют собой водород, R²⁰ представляет собой водород или C₁-C₄-алкильную группу, и Z представляет собой метиленовую группу.

Предпочтительные гомо- или сополимеры (b) содержат по меньшей мере 10 мол.% и до 100 мол.%, предпочтительно 20-95 мол.%, более предпочтительно 30-90 мол.%, и особенно предпочтительно 40-80 мол.%, например, по меньшей мере 30 мол.%, или по меньшей мере 40 мол.%, или 10-95 мол.%, или 10-90 мол.%, или 10-80 мол.%, или 20-100 мол.%, или 20-90 мол.%, или 20-80 мол.%, или 30-95 мол.%, или 30-80 мол.%, или 40-100 мол.%, или 40-95 мол.%, или 40-90 мол.% структурных фрагментов формул 11A и/или 11B. В особенно предпочтительном варианте осуществления осуществления, ингибиторы отложения парафинов (b) содержат по меньшей мере 90 мол.% структурных фрагментов, полученных из сложных эфиров ненасыщенных по этиленовому типу монокарбоновых кислот, при этом данные сложные эфиры содержат C₁₂-C₅₀-алкильные радикалы, как описано выше.

Из-за специфичного механизма сополимеризации, предпочтительные сополимеры (b) ненасыщенной по этиленовому типу дикарбоновой кислоты с олефином содержат между 25 и 75 мол.%, более предпочтительно между 40 и 60 мол.%, и например между 25 и 60 мол.%, или между 40 и 75 мол.% фрагментов, полученных из дикарбоновой кислоты; и между 75 и 25 мол.%, более предпочтительно между 60 и 40 мол.%, например между 75 и 40 мол.%, или между 60 и 25 мол.% олефина.

Предпочтительными гомо- или сополимерами (b) являются, например, поли(алкил акрилаты); поли(алкил метакрилаты); сополимеры алкил (мет)акрилатов с винилпиридином; сополимеры алкил (мет)акрилатов с аллил полигликолями; этерифицированные и/или амидированные сополимеры алкил (мет)акрилатов с малеиновым ангидридом; сополимеры этерифицированных и/или амидированных ненасыщенных по этиленовому типу дикарбоновых кислот, например диалкил малеатов или диалкил фумаратов, с α-олефинами; сополимеры этерифицированных и/или амидированных ненасыщенных по этиленовому типу дикарбоновых кислот, например диалкил малеатов или диалкил фумаратов, с ненасыщенными виниловыми эфирами, например винилацетатом; сополимеры этерифицированных ненасыщенных по этиленовому типу дикарбоновых кислот, например диалкил малеатов или диалкил фумаратов, со стиролом; или также сополимеры амидированных и/или имидизированных ненасыщенных по этиленовому типу дикарбоновых кислот, например диалкил малеимидов или диалкил фумарамидов, с α-олефинами.

Молекулярный вес и, соответственно, распределение молекулярных масс предпочтительных гомо- и сополимеров (b) характеризуется значением K (измеряется по Фикенчеру в 5%-ном толуольном растворе) от 10 до 100, предпочтительно от 15 до 80, например от 10 до 80 или от 15 до 100. Средневесовая молекулярная масса (M_w) может находиться в диапазоне от 5000 до 1000000 г/моль, предпочтительно от 10000 до 300000 г/моль, и в особенности от 25000 до 100000 г/моль, например от 5000 до 300000 г/моль, от 5000 до 100000 г/моль, от 10000 до 1000000 г/моль, от 10000 до 100000 г/моль, от 25000 до 1000000 г/моль, или от 25000 до 300000 г/моль, согласно данным гель-проникающей хроматографии (ГПХ) относительно полистирольных стандартов.

Гомо- и сополимеры (b) можно получить (со)полимеризацией сложных эфиров, амидов и/или имидов ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот, в особенности алкил акрилатов и/или алкил метакрилатов, необязательно с другими сомомерами, стандартными методами свободнорадикальной полимеризации. Полимеризация в растворе особенно предпочтительна. Также могут применяться методики контролируемой радикально-цепочечной полимеризации.

Другим способом получения гомо- и сополимеров (b) является полимер-аналогичная этерификация, амидирование и/или имидирование уже полимеризованных ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот или ангидридов кислот жирными спиртами, содержащими 12-50 атомов углерода. Сходным образом, подходит полимер-аналогичная переэтерификация или аминолиз сложных эфиров ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот с короткоцепочечными спиртами жирными спиртами или, соответственно, жирными аминами, содержащими 12-50 атомов углерода. Например, переэтерификация поли(мет)акриловой кислоты жирными спиртами, содержащими 12-50 атомов углерода, дает гомо- и сополимеры (b), являющиеся подходящими для целей настоящего изобретения. Особенно предпочтительный класс полимерных ингибиторов отложения парафинов (b) можно получить сополимеризацией ангидридов ненасыщенных дикарбоновых кислот, и в особенности малеинового ангидрида, с описанными выше сомомерами в практически эквимольных количествах (т.е. в мольном соотношении от 1:1,5 до 1,5:1) и последующей полимер-аналогичной этерификацией сополимеров жирными спиртами, содержащими 10-50 атомов углерода, как описано выше. Сходным образом, указанные сополимеры малеинового ангидрида с α-олефинами можно амидировать и/или имидировать аминами, содержащими по меньшей мере один C₁₂-C₅₀-алкильный остаток, и в особенности содержащими по меньшей мере один

C_{14} - C_{24} -алкильный остаток.

Предпочтительными сополимерами этилена с привитыми ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами (с) являются, например, такие, которые содержат

I) сополимер этилена, который, в дополнение к этилену, содержит 4-20 мол.%, и предпочтительно 6-18 мол.% по меньшей мере одного винилового сложного эфира, акрилового сложного эфира, метакрилового сложного эфира, алкилвинилового простого эфира и/или алкена, на который

II) привит гомо- или сополимер сложного эфира α,β -ненасыщенной карбоновой кислоты с C_{12} - C_{50} -спиртом.

Предпочтительно, сополимер этилена (I) представляет собой один из сополимеров, описанных в качестве сополимера этилена и ненасыщенного по этиленовому типу сложного эфира, простого эфира и/или C_3 - C_{30} -алкена (а). Сополимерами этилена, предпочтительными в качестве сополимера (I) для прививания, являются в особенности те, которые, в дополнение к этилену, содержат 7,5-15 мол.% винилацетата. Кроме того, предпочтительные сополимеры этилена (I) имеют значения MF190 между 1 и 900 г/мин, и в особенности между 2 и 500 г/мин, например между 1 и 500 г/мин, или между 2 и 900 г/мин.

(Со)полимеры (II), привитые на сополимеры этилена (I), содержат предпочтительно 40-100 вес.%, и в особенности 50-90 вес.%, например 40-90 вес.% или 50-100 вес.% одного или больше структурных фрагментов, полученных из алкил акрилатов и/или алкил метакрилатов. Предпочтительно, по меньшей мере 10 мол.%, более предпочтительно 20-100 мол.%, особенно предпочтительно 30-90 мол.%, и особенно предпочтительно 40-70 мол.% например, больше 20 мол.%, или больше 30 мол.%, или 10-100 мол.%, или 10-90 мол.%, или 10-70 мол.%, или 20-90 мол.%, или 20-70 мол.%, или 30-100 мол.%, или 30-70 мол.%, или 40-100 мол.% или 40-70 мол.% привитых структурных фрагментов содержат алкильные радикалы, содержащие по меньшей мере 12 атомов углерода, и особенно предпочтительно по меньшей мере 18 атомов углерода. Особенно предпочтительными мономерами для прививания являются алкил (мет)акрилаты, содержащие C_{12} - C_{50} -алкильные радикалы, более предпочтительно содержащие C_{14} - C_{30} -алкильные радикалы, и в особенности содержащие C_{18} - C_{24} -алкильные радикалы, например содержащие C_{18} - C_{50} -алкильные радикалы, C_{18} - C_{30} -алкильные радикалы, C_{18} - C_{24} -алкильные радикалы или C_{20} - C_{24} -алкильные радикалы. Предпочтительные спирты для получения алкил акрилатов и/или метакрилатов-это такие же, как описаны для получения сложных эфиров ненасыщенных карбоновых кислот, используемых для получения гомо- и сополимеров (b).

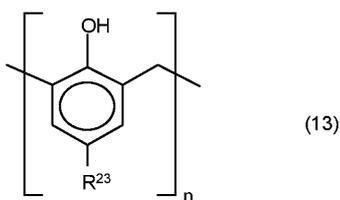
Привитые (со)полимеры (II) необязательно содержат вплоть до 60 вес.%, предпочтительно 1-50 вес.%, и более предпочтительно 2-10 вес.% одного или больше дополнительных структурных фрагментов, которые получены из дополнительных ненасыщенных по этиленовому типу соединений. Подходящими дополнительными ненасыщенными по этиленовому типу соединениями являются, например, виниловые сложные эфиры карбоновых кислот, содержащие 1-20 атомов углерода, α -олефины, содержащие 6-40 атомов углерода, винилароматические соединения, дикарбоновые кислоты и их ангидриды и сложные эфиры, содержащие C_{10} - C_{50} -жирные спирты, акриловая кислота, метакриловая кислота и в особенности ненасыщенные по этиленовому типу соединения, содержащие гетероатомы, например, гидроксипропил акрилат, гидроксипропил акрилат, гидроксипропил акрилат, п-ацетокситирол, винил метоксиацетат, диметиламиноэтил акрилат, перфторалкил акрилат, изомеры винилпиридина и их производные, N-винилпирролидон и (мет)акриламид и его производные, такие как N-алкил (мет)акриламиды с C_1 - C_{20} -алкильными радикалами. Также аллил полигликоли формулы (12), в которых R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , Z и г каждый имеют значения, указанные для (b), являются подходящими дополнительными ненасыщенными по этиленовому типу соединениями.

Сополимеры этилена с привитыми сложными эфирами и/или простыми эфирами ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот (с) предпочтительно содержат сополимер этилена (I) и гомо- или сополимер сложного эфира α,β -ненасыщенной карбоновой кислоты с C_{12} - C_{50} -спиртом (II) в весовом соотношении от 1:10 до 10:1, и более предпочтительно от 1:8 до 5:1, например от 1:5 до 1:1.

Привитые полимеры (с) получают известными методами. Например, привитые полимеры (с) можно получить смешиванием сополимера этилена (I) и сомономера или смеси сомономеров для получения (II), необязательно в присутствии органического растворителя, и добавления свободнорадикального инициатора роста цепи.

Предпочтительные продукты конденсации алкил-замещенных фенолов с альдегидами и/или кетонами (d) представляют собой полимеры, содержащие структурные фрагменты, которые содержат по меньшей мере одну фенольную группу ОН, т.е. одна ОН группа связана непосредственно с ароматической системой, и по меньшей мере одну алкильную, алкенильную, алкил-простоефирную или алкил-сложноефирную группу, связанную непосредственно с ароматической системой.

Предпочтительные полимерные ингибиторы отложения парафинов (d) содержат олиго- или полимеры с повторяющимся структурным фрагментом формулы (13)



где R^{23} представляет собой C_1 - C_{200} -алкил или C_2 - C_{200} -алкенил, O - C_1 - C_{200} -алкил или O - C_2 - C_{200} -алкенил, $C(O)$ - O - C_2 - C_{200} -алкил или $C(O)$ - O - C_2 - C_{200} -алкенил, O - $C(O)$ - C_1 - C_{200} -алкил или O - $C(O)$ - C_2 - C_{200} -алкенил, и t представляет собой целое число от 2 до 250.

Предпочтительно, алкильные и алкенильные остатки в радикалах R^{23} содержат 2-100, более предпочтительно 4-50, и особенно предпочтительно 6-36 атомов углерода, например, 2-50 атомов углерода, или 2-36 атомов углерода, или 4-100 атомов углерода, или 4-36 атомов углерода, или 6-50 атомов углерода. Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными, предпочтительно они линейные. Примерами предпочтительных алкильных радикалов являются *n*-, изо- и трет-бутил, *n*- и изопентил, *n*- и изогексил, *n*- и изооктил, *n*- и изононил, *n*- и изодецил, *n*- и изододецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил, трипропенил, тетрапропенил, поли(пропенил) и поли(изобутенил) радикалы. В случае заместителей сложноэфирного типа предпочтительными являются практически линейные алкильные радикалы, полученные из коммерчески доступного сырья, например, жирные кислоты и соответствующие жирные спирты с длиной цепи в диапазоне, например, C_{13-18} , C_{12-16} , C_{14-16} , C_{14-18} , C_{16-18} , C_{16-20} , C_{22-28} и C_{30+} .

Предпочтительно, t представляет собой целое число от 3 до 100, более предпочтительно от 5 до 50, и особенно предпочтительно от 10 до 35, например, от 3 до 50, или от 3 до 35, или от 5 до 100, или от 5 до 35, или от 10 до 100, или от 10 до 50. Молекулярная масса подходящих алкил-замещенных фенол-альдегидных смол может варьироваться в широких пределах. Однако, условием их пригодности является то, что алкил-замещенные фенол-альдегидные смолы жирорастворимы по меньшей мере в концентрации, соответствующей их применению, т.е. что они растворимы в диапазоне концентраций от 0,001 до 1 мас.% в ксилоле. Среднечисловая молекулярная масса, измеренная методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) относительно полистирольных стандартов в ТГФ, предпочтительно составляет значение между 400 и 50000 г/моль, более предпочтительно между 800 и 30000 г/моль, и в особенности между 1000 и 20000 г/моль, например, между 400 и 30000 г/моль, или между 400 и 20000 г/моль, или между 800 и 50000 г/моль, или между 800 и 30000 г/моль, или между 1000 и 50000 г/моль, или между 1000 и 30000 г/моль.

Предпочтительными альдегидами для получения алкил-замещенных фенол-альдегидных смол являются содержащие 1-12 атомов углерода, и более предпочтительно содержащие 1-4 атомов углерода, например, формальдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид, масляный альдегид, 2-этилгексаналь, бензальдегид, глиоксалева кислота и их реакционноспособные эквиваленты, такие как параформальдегид и триоксан. Особенно предпочтительным является формальдегид.

В предпочтительном варианте осуществления, продукты конденсации алкил-замещенных фенолов и альдегидов или кетонов (d) представляют собой алкилфенол-альдегидные смолы. Алкилфенол-альдегидные смолы в принципе известны и описаны, например, в работе Römpp Chemie Lexikon, 9th edition, Thieme Verlag 1988-92, Volume 4, p. 3351 ff. Предпочтительными алкилфенол-альдегидными смолами по настоящему изобретению в особенности являются полученные из алкилфенолов, содержащих 1 или 2 алкильных радикала в орто- и/или пара-положении к OH группе. Особенно предпочтительными исходными веществами являются алкилфенолы, содержащие по меньшей мере два атома водорода, способных к конденсации с альдегидами в ароматическом кольце, и в особенности моноалкилированные фенолы, чьи алкильные радикалы находятся в пара-положении к OH группе. Алкильные радикалы в алкилфенол-альдегидных смолах по настоящему изобретению могут быть одинаковыми или разными. Они могут быть насыщенными или ненасыщенными, предпочтительно они насыщенные. Особенно подходящие алкилфенол-альдегидные смолы получают из алкилфенолов с разветвленными алкильными радикалами, содержащими 8 или 9 атомов углерода. Другие особенно подходящие алкилфенол-альдегидные смолы получают из алкилфенолов с линейным алкильным радикалом с длиной цепочки в диапазоне от C_{20} до C_{36} .

Алкил-замещенные фенол-альдегидные смолы (d) получают известными методами, например конденсацией соответствующих алкил-замещенных фенолов с формальдегидом, а именно с 0,5-1,5 молями, и предпочтительно 0,8-1,2 молями, например, с 0,5-1,2 молями или с 0,8-1,5 молями формальдегида на моль алкил-замещенного фенола. Конденсацию можно проводить без растворителя, но предпочтительно ее проводят в присутствии смешивающегося с водой или только частично смешивающегося с водой инертного органического растворителя, такого как минеральное масло, спирт, простой эфир и т.п. В качестве реакционной среды могут применяться также растворители на основе биогенного сырья, такие как метиловые сложные эфиры жирных кислот.

Полимерный ингибитор отложения парафинов (В) может представлять собой индивидуальный ингибитор отложения парафинов или смесь двух или больше разных ингибиторов отложения парафинов. Когда (В) представляет собой смесь разных ингибиторов отложения парафинов, компоненты могут принадлежать к разным группам (а)-(д). Альтернативно, ингибиторы отложения парафинов могут принадлежать к одной группе, но различаться по своим химическим и/или физикохимическим характеристикам, например, по молекулярной массе, степени разветвления, виду сомономеров, содержанию сомономеров и/или длине алкильной цепочки. В предпочтительных смесях полимерных ингибиторов отложения парафинов (В) доля индивидуальных ингибиторов отложения парафинов находится в диапазоне между 5 и 95 мас.%, более предпочтительно между 10 и 90 мас.%, и особенно предпочтительно между 20 и 80 мас.%, например между 5 и 90 мас.%, или между 5 и 80 мас.%, или между 10 и 95 мас.%, или между 10 и 80 мас.%, или между 20 и 95 мас.%, или между 20 и 90 мас.%, относительно общего количества полимерных ингибиторов отложения парафинов (В), при условии, что сумма всех компонентов не превышает 100%.

Содержание полимерного ингибитора отложения парафинов (В) в композиции ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению устанавливается квалифицированным специалистом в данной области в соответствии с целевыми свойствами композиции, например, физическими свойствами, которые определяются дозировкой введения. Добавлением содобавки (А) и органического растворителя (С) регулируют текучесть композиции ингибитора отложения парафинов, включая ее температуру застывания, вязкость и растворимость, в соответствии с необходимыми целевыми характеристиками эффективности в парафинсодержащей углеводородной жидкости. Предпочтительные композиции ингибитора отложения парафинов содержат между 3 и 60 мас.%, более предпочтительно между 5 и 50 мас.%, и особенно предпочтительно между 10 и 40 мас.% полимерного ингибитора отложения парафинов (В), например между 3 и 50 мас.%, или между 3 и 40 мас.%, или между 5 и 60 мас.%, или между 5 и 40 мас.%, или между 10 и 60 мас.%, или между 10 и 50 мас.%, в расчете на общий вес композиции ингибитора отложения парафинов, содержащей содобавку (А), полимерный ингибитор отложения парафинов (В) и органический растворитель (С).

В композиции ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению процент введения содобавки (А) предпочтительно составляет между 0,1 и 50 мас.%, более предпочтительно между 1 и 30 мас.%, и особенно предпочтительно между 2 и 15 мас.% относительно суммарной массы (А) и (В), например, между 0,1 и 30 мас.%, или между 0,1 и 15 мас.%, или между 1 и 50 мас.%, или между 1 и 15 мас.%, или между 2 и 50 мас.%, или между 2 и 30 мас.% относительно суммарной массы (А) и (В). Соответственно, процент содержания полимерного ингибитора отложения парафинов (В) в композиции ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению предпочтительно составляет между 50 и 99,9 мас.%, более предпочтительно между 70 и 99 мас.%, и особенно предпочтительно между 85 и 98 мас.%, например между 50 и 99 мас.%, или между 50 и 98 мас.%, или между 70 и 99,9 мас.%, или между 70 и 98 мас.%, или между 85 и 99,9 мас.%, или между 85 и 99 мас.% относительно суммарной массы (А) и (В). В более предпочтительном варианте осуществления, весовое соотношение между содобавкой (А) и полимерным ингибитором отложения парафинов (В) составляет между 1:100 и 1:1, более предпочтительно между 1:50 и 1:3, и особенно предпочтительно между 1:30 и 1:6, например, между 1:100 и 1:3, или между 1:100 и 1:6, или между 1:50 и 1:1, или между 1:50 и 1:6, или между 1:30 и 1:1, или между 1:30 и 1:3.

Органический растворитель (С)

В предпочтительном варианте осуществления, композиция ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению содержит, помимо (А) и (В), органический растворитель (С), выбранный из алифатических, циклоалифатических, ароматических и/или алкилароматических углеводородов и их смесей. Особенно предпочтительными растворителями являются те, которые имеют температуру вспышки выше 60°C, поскольку для них меньше ограничений при транспортировке и хранении концентратов, когда используются такие растворители.

Первой группой предпочтительных растворителей являются алкилароматические углеводороды. Примерами предпочтительных алкилароматических углеводородов являются толуол, этилбензол, ксилол, диэтилбензол, нафталин и их смеси. Второй группой предпочтительных растворителей являются насыщенные алифатические углеводороды. Они могут быть парафиновыми или нафтеновыми, т.е. насыщенными линейными или циклическими углеводородами. Примеры предпочтительных углеводородов включают декан, н-ундекан, н-додекан, тетралин, декалин и их смеси. Особенно предпочтительными являются технические смеси растворителей, такие как Shellsol®, Exxsol®, Isopar®, Solvesso®, сольвент нефти и/или керосин. В предпочтительных вариантах осуществления, органический растворитель (С) содержит по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно 20-100 мас.%, и особенно предпочтительно 30-90 мас.%, например 10-100 мас.%, или 20-90 мас.%, или 30-100 мас.% ароматических компонентов.

Другой группой предпочтительных растворителей являются насыщенные алифатические спирты, содержащие по меньшей мере восемь атомов углерода, и сложные эфиры насыщенных алифатических карбоновых кислот и насыщенных алифатических спиртов. Примеры подходящих спиртов включают 1-октанол, 2-этилгексанол, 1-деканол, 1-додеканол и изо-тридеканол. Примеры подходящих сложных эфиров включают сложные эфиры насыщенных жирных кислот, содержащих по меньшей мере восемь

атомов углерода, с насыщенными алифатическими спиртами, например, метил лаурат или метил стеарат. Технические смеси различных алифатических сложных эфиров коммерчески доступны. В другом варианте осуществления настоящего изобретения, предпочтительно использовать сложные эфиры алифатических или циклоалифатических дикарбоновых кислот, например, диалкиловые сложные эфиры циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, такие как диизононил циклогексан-1,2-дикарбоксилат.

Композицию ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению можно получить смешиванием компонентов (А) и (В) с растворителем (С). Часто предпочтительным является проведение смешивания при повышенных температурах, т.е. выше температуры плавления полимерного ингибитора отложения парафинов (В). Предпочтительной является температура между 30 и 100°C, и в особенности температура между 40 и 65°C, например, температура между 30 и 65°C, или между 40 и 100°C. Настоящее изобретение охватывает также смешивание компонентов (А), (В) и (С) ингибитора отложения парафинов с дополнительными активными ингредиентами, применяющимися для тех же или иных целей.

Композиция ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению обеспечивает значительно более низкие значения температуры застывания и вязкости, по сравнению с сопоставимой композицией, содержащей такое же количество ингибитора отложения парафинов (В), растворенного в том же растворителе (С), но не содержащей (А). Кроме того, присутствие содобавки (А) улучшает растворение композиции ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению в парафинсодержащей углеводородной жидкости, по сравнению с препаратом, содержащим такое же количество ингибитора отложения парафинов (В), растворенного в том же растворителе (С). Это обеспечивает преимущество особенно в случае обработки парафинсодержащей углеводородной жидкости при низких температурах. Не желая связывать себя какой-либо теорией, предполагается, что улучшенная растворимость при низких температурах является результатом уменьшения кристалличности ингибитора отложения парафинов (В) в присутствии (А). Поэтому в присутствии содобавки (А) значительно улучшаются параметры температуры застывания (самая низкая температура, при которой сохраняется текучесть), вязкости и растворимости композиции ингибитора отложения парафинов, содержащей определенное количество полимерного ингибитора отложения парафинов (В) и органический растворитель (С). Поэтому замена органического растворителя (С) на содобавку (А) облегчает работу с композицией ингибитора отложения парафинов при низких температурах хранения, транспортировки и применения. Это особенно верно, когда часть органического растворителя (С) в препарате, содержащем полимерный ингибитор отложения парафинов (В) и органический растворитель (С), заменена на содобавку (А).

Композиция ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению улучшает низкотемпературные характеристики парафинсодержащих углеводородных жидкостей. Это обеспечивает преимущество, особенно при обработке парафинсодержащих минеральных масел, например, сырой нефти и полученных из них парафинсодержащих продуктов, например кубовых остатков, жидкого топлива для судовых котлов или тяжелого котельного топлива. Термин "сырая нефть" при использовании в настоящем тексте относится к минеральным маслам, получаемым в устье скважины, и включает, например, газоконденсат и битум. В предпочтительном варианте осуществления проводится обработка сырой нефти и остаточной нефти, и в особенно предпочтительном варианте осуществления проводится обработка сырой нефти.

Композиция ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению модифицирует структуру парафинов, которые выпадают в осадок из парафинсодержащих углеводородных жидкостей при низких температурах более эффективно, чем отдельно взятый полимерный ингибитор отложения парафинов компонент (В). Соответственно, присутствие минорного количества содобавки (А) синергетически улучшает эффективность полимерного ингибитора отложения парафинов (В). Это приводит к дополнительному понижению температуры застывания и часто также вязкости парафинсодержащей углеводородной жидкости, содержащей ингибитор отложения парафинов (В) в присутствии содобавки (А), по сравнению с уменьшением температуры застывания и вязкости при добавлении только полимерного ингибитора отложения парафинов (В). Неожиданно было обнаружено, что продукт реакции (А) более эффективен, чем сравнимый продукт реакции жирной кислоты, содержащей линейный алкильный остаток, с алкилен полиамином (ii).

Композицию ингибитора отложения парафинов по настоящему изобретению можно добавлять в парафинсодержащую углеводородную жидкость в любой точке. Например, сырую нефть можно обрабатывать в устье скважины, в емкостях для хранения или перед транспортировкой через трубопровод. В некоторых случаях дополнительное преимущество обеспечивается повторными обработками в разных точках.

Предпочтительно, количество композиции ингибитора отложения парафинов, добавляемой в парафинсодержащую углеводородную жидкость, составляет 10-20000 миллионных долей (м.д.) по массе, более предпочтительно 50-10000 миллионных долей по массе, и особенно предпочтительно 100-5000 миллионных долей по массе, например 10-10000 миллионных долей по массе, или 10-5000 миллионных долей по массе, или 50-20000 миллионных долей по массе, или 50-5000 миллионных долей по массе, или 50-3000 миллионных долей по массе, или 100-20000 миллионных долей по массе, или 100-10000 миллионных долей по массе, относительно количества обрабатываемой парафинсодержащей углеводородной жидкости.

Примеры

Реагенты, использовавшиеся для получения продуктов конденсации (А), имели техническую степень чистоты. Мольные количества карбоновой кислоты и амина, приведенные в табл. 1, вычисляли по кислотному числу карбоновой кислоты и аминному числу амина, которые определяли потенциометрическим титрованием основанием относительно кислоты. Продукты реакции характеризовали методом ИК-спектроскопии: имидазолин имеет интенсивную полосу поглощения при 1605 см^{-1} , а у амидамина наблюдается полоса поглощения при 1645 см^{-1} . Полимерные ингибиторы отложения парафинов представляли собой коммерчески доступные продукты. Молекулярную массу EVA сополимеров определяли по индексу текучести расплава (MFI_{190}) согласно ISO 1133 при температуре 190°C и при нагрузке 2,16 кг. Использовались органические растворители технической степени чистоты.

Таблица 1

Список использовавшихся компонентов

Продукты реакции карбоновой кислоты с алкилен полиамином (А)	
A1	Продукт реакции нафтенной кислоты (кислотное число 225 мг КОН/г) с эквимольным количеством диэтилентриамин (DETA), полученный нагреванием реагентов в течение 6 часов при 160°C в сольвенте нафта. Согласно характеристичным показателям, продукт представляет собой амидамин.
A2	Продукт реакции канифольной кислоты (кислотное число 174 мг КОН/г) с эквимольным количеством диэтилентриамин (DETA); полученный нагреванием реагентов в течение 6 часов при 155°C в сольвенте нафта. Согласно характеристичным показателям, продукт представляет собой амидамин.
A3	Продукт реакции нафтенной кислоты (кислотное число 225 мг КОН/г) с эквимольным количеством триэтилтетрамина (ТЕТА), полученный нагреванием реагентов в течение 6 часов при 160°C в сольвенте нафта. Согласно характеристичным показателям, продукт представляет собой амидамин.
A4	Продукт реакции эквимольных количеств нафтенной кислоты (кислотное число 225 мг КОН/г) и диэтилентриамин (DETA), полученный нагреванием реагентов в течение 6 часов при 250°C . Согласно характеристичным показателям, продукт представляет собой имидазолин.
A5 (сравнит.)	Продукт реакции рапсового масла с тремя мольными эквивалентами диэтилентриамин, полученный нагреванием реагентов в течение 6 часов при 255°C в вакууме. Полученный продукт содержит главным образом имидазолин.
A6 (сравнит.)	Продукт реакции рапсового масла с тремя эквивалентами диэтилентриамин (DETA), полученный нагреванием реагентов в течение 6 часов при 155°C . Согласно характеристичным показателям, продукт представляет собой амидамин.
Полимерные ингибиторы отложения парафинов (В)	
B1	EVA сополимер, имеющий содержание винилацетата 28 масс.% и значение MFI_{190} 7г/10мин, с привитым бегенил акрилатом в весовом соотношении 1:3.
B2	EVA сополимер, имеющий содержание винилацетата 22 масс.% и значение MFI_{190} 40г/10мин, с привитым стеарил акрилатом в весовом соотношении 1:4.
B3	Сополимер малеинового ангидрида с $\text{C}_{20/24}$ - α -олефином, этерифицированный бегениловым спиртом; имеющий кислотное число 38 мг КОН/г и среднюю молекулярную массу $M_w = 10000\text{ г/моль}$

B4	Сополимер малеинового ангидрида с C _{20/24} - α -олефином, этерифицированный бегениловым спиртом; имеющий кислотное число 9 мг КОН/г и среднюю молекулярную массу Mw = 11500 г/моль
B5	Сополимер малеинового ангидрида с C ₂₀ - α -олефином, имидизированный стеариламиноом; имеющий среднюю молекулярную массу 8500 г/моль
B6	EVA сополимер, имеющий содержание винилацетата 28 масс.% и значение MFI ₁₉₀ 24г/10мин
B7	Поли(стеарилакрилат), Mw 100000 Дальтон, измерен методом ГПХ относительно полистирольных стандартов
Органические растворители (С)	
СН	Сольвент нафта; смесь ароматических углеводородов, имеющих углеродное число главным образом в диапазоне C ₉ - C ₁₁ и температуру кипения от 177°C до 216°C
Ксил	ксиллол, смесь изомеров (техническая степень чистоты)

Из компонентов, перечисленных в табл. 1, готовили композиции ингибитора отложения парафинов в пропорциях, приведенных в табл. 2. Проценты компонентов А и В означают количества активных ингредиентов. Финальное содержание активных ингредиентов довели сольвентом нафта или ксиллолом. Температуру застывания композиций измеряли согласно ASTM D5853, но с 1°C инкрементом фиксирования температуры застывания.

Таблица 2

Композиции ингибитора отложения парафинов и их температуры застывания

Композиция	А	В	С	Температура застывания
WI 01	4,5 % A1	30,0 % B1	65,5 % СН	+10°C
WI 02 (сравнит.)	-	30,0 % B1	70,0 % СН	+18°C
WI 03	10,0 % A2	20,0 % B2	70,0 % СН	+11°C
WI 04 (сравнит.)	-	20,0 % B2	80,0 % СН	+14°C
WI 05	4,5 % A1	33,5 % B3	62,0 % СН	+12°C
WI 06	22,0 % A1	33,5 % B3	44,5 % СН	+7°C
WI 07 (сравнит.)	-	33,5 % B3	66,5 % СН	+15°C
WI 08	2,2 % A1	36,7 % B1	61,1 % Ксил	+16°C
WI 09	4,5 % A1	36,7 % B1	58,8 % Ксил	+14°C
WI 10 (сравнит.)	-	36,7 % B1	63,3 % Ксил	+21°C
WI 11	4,5 % A1	20,0 % B3	75,5 % СН	-3°C
WI 12 (сравнит.)	-	20,0 % B3	80,0 % СН	+10°C
WI 13 (сравнит.)	4,5 % A5	20,0 % B3	75,5 % СН	+2°C
WI 14 (сравнит.)	4,5 % A6	20,0 % B3	75,5 % СН	+6°C
WI 15	4,4 % A1	18,3 % B5	77,3 % СН	-10°C
WI 16 (сравнит.)	-	18,3 % B5	81,7 % СН	-8°C
WI 17 (сравнит.)	4,4 % A5	18,3 % B5	77,3 % СН	-8°C
WI 18	4,5 % A1	23,5 % B3 8,3 % B5	68,2 % СН	6°C
WI 19 (сравнит.)	-	23,5 % B3 8,3 % B5	72,7 % СН	13°C
WI 20	4,0 % A2	4,5 % B6	93,4 % СН	-12°C
WI 21 (сравнит.)	-	4,5 % B6	97,8 % СН	-9°C
WI 22	9,0 % A3	20,0 % B7	71,0 % Ксил	+5°C
WI 23 (сравнит.)	-	20,0 % B7	80,0 % Ксил	+7°C
WI 24	4,5 % A4	40,0 % B1 16,5 % B7	39,0 % Ксил	+16°C
WI 25 (сравнит.)	-	40,0 % B1 16,5 % B7	43,5 % Ксил	+21°C
WI 26 (сравнит.)	4,5 % A6	40,0 % B1 16,5 % B7	43,5 % Ксил	+18°C

Вязкость композиций измеряли согласно DIN 53019 (Brookfield) с Haake Rheo Stress 600 в титановом стакане Z40DIN объемом 70 мл, при скорости сдвига 10 с⁻¹ и скорости охлаждения 0,5°C/мин. В табл. 3 приведена температура, при которой образец превышает вязкость 1000 мПа·с во время процесса

охлаждения. Для сравнения в таблице приведены некоторые дополнительные значения вязкости.

Таблица 3

Вязкость композиций ингибитора отложения парафинов при разных температурах

Пример	Композиция ингибитора отложения парафинов	Вязкость	Температура
1	WI 03	1000 мПа•с	+8°C
2 (сравнит.)	WI 04 (сравнит.)	1000 мПа•с	+11°C
3	WI 11	1000 мПа•с	-4°C
4	WI 11	20 мПа•с	+4°C
5 (сравнит.)	WI 12 (сравнит.)	1000 мПа•с	+4°C
6	WI 20	1000 мПа•с	-6°C
7 (сравнит.)	WI 21 (сравнит.)	1000 мПа•с	-7°C
8	WI 15	40 мПа•с	-7°C
9	WI 15	1000 мПа•с	<-15°C
10 (сравнит.)	WI 16 (сравнит.)	1000 мПа•с	-7°C
11 (сравнит.)	WI 17 (сравнит.)	1000 мПа•с	-9°C
12	WI 18	1000 мПа•с	+8°C
13 (сравнит.)	WI 19 (сравнит.)	1000 мПа•с	+4°C
14	WI 20	1000 мПа•с	-6°C
15 (сравнит.)	WI 21 (сравнит.)	1000 мПа•с	-7°C
16	WI 22	1000 мПа•с	+3°C
17 (сравнит.)	WI 23 (сравнит.)	1000 мПа•с	+5°C

Снижение температуры застывания для композиций ингибитора отложения парафинов из табл. 2 в углеводородных жидкостях тестировали в двух видах сырой нефти. Характеристики сырой нефти по методу SARA анализа согласно IP 469 даны в табл. 4; температуры застывания, измеренные при добавлении в эти виды нефти композиций ингибитора отложения парафинов из табл. 2, приведены в табл. 5 и 6. Для сравнения тестировали А3 при разбавлении ксилолом до раствора с 9 мас.% актива.

Таблица 4

Характеристики сырой нефти

	Сырая нефть А	Сырая нефть В
<i>S</i> (aturates) - насыщенные	56 %	71 %
<i>A</i> (romatics) - ароматические	22 %	15 %
<i>R</i> (esins) - смолы	7 %	4 %
<i>A</i> (spalthenes) - асфальтены	15 %	10 %
Температура застывания	27°C	27°C

Таблица 5

Снижение температуры застывания сырой нефти 1

Пример	Композиция ингибитора отложения парафинов	Дозировка	Температура застывания
18	-	0	27°C
19	WI 01	1000 м.д.	9°C
20 (сравнит.)	WI 02 (сравнит.)	1000 м.д.	12°C
21 (сравнит.)	A1	100 м.д.	27°C
22	WI 20	1200 м.д.	6°C
23 (сравнит.)	WI 21 (сравнит.)	1200 м.д.	12°C
24	WI 24	1000 м.д.	6°C
25 (сравнит.)	WI 25	1000 м.д.	9°C
26 (сравнит.)	WI 26	1000 м.д.	12°C

Таблица 6

Снижение температуры застывания сырой нефти 2

Пример	Композиция ингибитора отложения парафинов	Дозировка	Температура застывания
27	-	0	27°C
28	WI 01	1000 м.д.	11°C
29 (сравнит.)	WI 02 (сравнит.)	1000 м.д.	12°C
30	WI 22	1200 м.д.	12°C
31 (сравнит.)	WI 23 (сравнит.)	1200 м.д.	15°C
32 (сравнит.)	A3 (9% в Ксил)	1200 м.д.	27°C

Для оценки растворимости композиции ингибитора отложения парафинов (добавка) в углеводородной жидкости, 5000 м.д. композиции из табл. 2 добавляли шприцом в 100 мл дизельного топлива в цилиндрическом стакане высотой 20 см. Растворение оценивали визуально согласно шкале, приведенной в табл. 7. Результаты, полученные с разными ингибиторами отложения парафинов из табл. 2, приведены в табл. 8.

Таблица 7

Оценка растворения

Оценка	Визуальные наблюдения
1	Добавка растворяется по мере опускания в жидкости, но не достигает дна стакана.
2	Часть добавки достигает дна стакана и растворяется при легком встряхивании.
3	Добавка достигает дна стакана и требует встряхивания для растворения.

Таблица 8

Растворение композиций ингибитора отложения парафинов

Пример	Композиция ингибитора отложения парафинов	Температура	Оценка
33	WI 01	22°C	1
34 (сравнит.)	WI 02 (сравнит.)	22°C	3
35	WI 03	22°C	1
36 (сравнит.)	WI 04 (сравнит.)	22°C	3
37	WI 06	20°C	1
38 (сравнит.)	WI 07 (сравнит.)	20°C	3
39	WI 24	25°C	1
40 (сравнит.)	WI 25 (сравнит.)	25°C	2

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

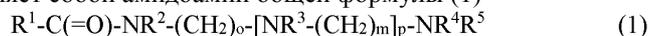
1. Композиция ингибитора отложения парафинов, содержащая

А) продукт реакции, полученный реакцией i) карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток, с ii) алкилен полиамином,

В) полимерный ингибитор отложения парафинов, и

С) органический растворитель, причем циклоалифатический гидрокарбильный остаток а) содержит от 5 до 70 атомов углерода, б) циклоалифатический структурный фрагмент соединен с карбоксильной группой либо через С-С связь, либо через спейсер, и с) при наличии спейсера он содержит 1 до 10 атомов углерода.

2. Композиция ингибитора отложения парафинов по п.1, где продукт реакции карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), и алкилен полиамина (ii) представляет собой амидоамин общей формулы (1)



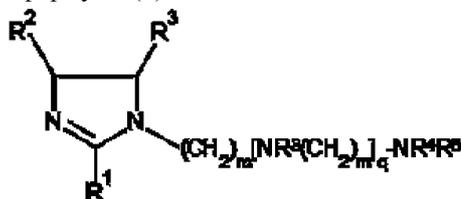
где R^1 представляет собой необязательно замещенный гидрокарбильный остаток, содержащий 5-70 атомов углерода, который содержит по меньшей мере один циклоалифатический структурный фрагмент,

R^2 , R^3 независимо друг от друга выбраны из водорода и гидрокарбильного остатка, содержащего 1-20 атомов углерода,

R^4 представляет собой водород или гидрокарбильный остаток, содержащий 1-20 атомов углерода,

R^5 независимо от R^4 выбран из водорода, необязательно замещенного гидрокарбильного остатка, содержащего 1-20 атомов углерода, и ацильной группы, имеющей структуру $-C(=O)-R^1$, при условии, что R^4 и R^5 вместе могут образовывать 5- или 6-членное кольцо, о представляет собой целое число от 2 до 5, и предпочтительно 2 или 3, m представляет собой целое число от 2 до 5, и предпочтительно 2 или 3, и p равен 0 или целому числу от 1 до 10.

3. Композиция ингибитора отложения парафинов по п.1, где продукт реакции карбоновой кислоты, содержащей циклоалифатический структурный фрагмент (i), и алкилен полиамина (ii) представляет собой имидазолин общей формулы (2):



(2)

где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 и m имеют те же значения, что указаны в п.2, и q равен 0 или целому числу от 1 до 9, предпочтительно 1 или 2.

4. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-3, где продукт реакции карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), и алкилен полиамина (ii) содержит амидоамин общей формулы (1) и имидазолин общей формулы (2).

5. Композиция ингибитора отложения парафинов по п.4, где соотношение между амидоамином общей формулы (1) и имидазолином общей формулы (2) составляет от 50:1 до 1:20.

6. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-5, где карбоновая кислота, содержащая циклоалифатический структурный фрагмент (i), содержит от 6 до 70 атомов углерода.

7. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-6, где карбоновая кислота (i), используемая для получения продукта реакции (A), представляет собой нафтеновую кислоту.

8. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-7, где карбоновая кислота (i), используемая для получения продукта реакции (A), представляет собой смоляную кислоту.

9. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-8, где основное количество карбоновой кислоты, содержащей циклоалифатический структурный фрагмент (i), вступает в реакцию в смеси с линейной карбоновой кислотой, взятой в количестве менее 50 моль.%, давая содобавку (A).

10. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-9, где алкилен полиамин (ii) содержит от 2 до 20 атомов углерода и предпочтительно от 4 до 10 атомов углерода.

11. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-10, где алкилен полиамин (ii) содержит от 2 до 10 атомов азота.

12. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-11, где полимерный ингибитор отложения парафинов (B) выбран из группы, состоящей из

а) сополимеров этилена с ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами, простыми эфирами и/или C_3 - C_{30} -алкенами,

б) гомо- или сополимеров ненасыщенных по этиленовому типу карбоновых кислот, содержащих C_{12} - C_{50} -алкильные радикалы, связанные через сложноэфирные, амидные и/или имидные группы,

в) сополимеры этилена с привитыми ненасыщенными по этиленовому типу сложными эфирами и/или простыми эфирами, и

д) продукты конденсации алкил-замещенных фенолов с альдегидами и/или кетонами.

13. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-12, где полимерный ингибитор отложения парафинов (B) представляет собой смесь двух или больше разных полимерных ингибиторов отложения парафинов.

14. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-13, где доля продукта реакции (A) составляет от 1 до 50 мас.% относительно суммарной массы (A) и (B).

15. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-14, где доля продукта реакции (A) составляет от 1 до 30 мас.% относительно суммарной массы (A) и (B).

16. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-15, где доля полимерного ингибитора отложения парафинов (B) составляет от 50 до 99 мас.% относительно суммарной массы (A) и (B).

17. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-16, где органический растворитель (C) представляет собой углеводород или смесь углеводородов.

18. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-17, где органический растворитель (C) представляет собой алифатический углеводород, циклоалифатический углеводород, ароматический углеводород, алкилароматический углеводород или их смесь.

19. Композиция ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-18, где органический растворитель (C) имеет температуру вспышки выше 60°C .

20. Применение продукта реакции (А), полученного реакцией карбоновой кислоты (i), содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток, с алкилен полиамином (ii), как указано в п.1, для снижения температуры застывания и/или вязкости полимерного ингибитора отложения парафинов (В), где (А) и/или (В) растворены или диспергированы в органическом растворителе (С).

21. Способ снижения вязкости полимерного ингибитора отложения парафинов (В), включающий смешивание полимерного ингибитора отложения парафинов (В) с продуктом реакции (А), полученным реакцией карбоновой кислоты, содержащей необязательно замещенный циклоалифатический гидрокарбильный остаток (i), с алкилен полиамином (ii), как указано в п.1, где (А) и/или (В) растворены или диспергированы в органическом растворителе (С).

22. Способ улучшения холодной текучести парафинсодержащей углеводородной жидкости, включающий смешивание парафинсодержащей углеводородной жидкости с композицией ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-19.

23. Способ по п.22, где парафинсодержащая углеводородная жидкость представляет собой сырую нефть, кубовые остатки, жидкое топливо для судовых котлов или тяжелое котельное топливо.

24. Способ по п.22 или 23, где композицию ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-19 вводят для понижения температуры застывания.

25. Способ по любому из пп.22-24, где количество композиции ингибитора отложения парафинов, добавленное в парафинсодержащую углеводородную жидкость, составляет от 50 до 3000 массовых миллионных долей в расчете на парафинсодержащую углеводородную жидкость.

26. Способ по любому из пп.22-25, где композицию ингибитора отложения парафинов впрыскивают в трубопровод для сырой нефти.

27. Способ по любому из пп.22-26, где композицию ингибитора отложения парафинов впрыскивают в промысловую скважину.

28. Композиция для улучшения холодной текучести, содержащая парафинсодержащую углеводородную жидкость и композицию ингибитора отложения парафинов по любому из пп.1-19.

29. Композиция по п.28, где парафинсодержащая углеводородная жидкость представляет собой сырую нефть, кубовые остатки, жидкое топливо для судовых котлов или тяжелое котельное топливо.

