

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490493** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.05.27

(22) Дата подачи заявки
2022.08.22

(51) Int. Cl. *C08G 63/91* (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C09K 8/035 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)
C08G 63/48 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)

(54) **СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
РАЗВЕТВЛЕННЫМИ ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ
ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООБРАЗОВАНИЯ**

(31) **21193760.2**

(32) **2021.08.30**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/073281**

(87) **WO 2023/030939 2023.03.09**

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

**Вольф Елена, Лафуэнте Церда Оскар
(DE)**

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры, которые могут быть получены двухэтапным способом взаимодействия смеси, содержащей, по меньшей мере, полиол, содержащий, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и мономера, содержащий одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, с получением в результате сверхразветвленного сложного полиэфира, содержащего концевые гидроксильные группы и, по меньшей мере, частичным этерифицированием концевых гидроксильных групп смесью карбоновых кислот, содержащей, по меньшей мере, группы линейных насыщенных алифатических карбоновых кислот и группы разветвленных насыщенных алифатических карбоновых кислот. Препаративные формы, содержащие углеводороды и такие сложные полиэфиры, и применение таких гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров или их препаративных форм в качестве депрессантной присадки или ингибитора отложения парафинов для неочищенной нефти.

A1

202490493

202490493

A1

**Сверхразветвленные сложные полиэфиры, модифицированные
разветвленными жирными кислотами, и их применение в качестве
ингибиторов парафинообразования**

Изобретение касается гидрофобно модифицированного, сверхразветвленного сложного полиэфира, который может быть получен двухэтапным способом взаимодействия смеси, содержащей, по меньшей мере, полиол, содержащий, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и мономер, содержащий одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, с получением в результате сверхразветвленного сложного полиэфира, содержащего концевые гидроксильные группы и, по меньшей мере, частичным этерифицированием концевых гидроксильных групп смесью карбоновых кислот, содержащей, по меньшей мере, группы линейных насыщенных алифатических карбоновых кислот и группы разветвленных насыщенных алифатических карбоновых кислот. Кроме того, изобретение касается препаративных форм, содержащих углеводороды и такие сложные полиэфиры, и применения таких гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров или их препаративных форм, в качестве депрессантной присадки или ингибитора отложения парафинов для неочищенной нефти.

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

В зависимости от происхождения, сырая нефть в различных пропорциях содержит воски, которые состоят в основном из длинноцепочечных n-парафинов. В зависимости от типа сырой нефти, доля таких парафинов обычно может составлять от 1 до 30 мас.% сырой нефти. Когда в процессе охлаждения температура падает ниже определенного уровня, парафины могут кристаллизоваться, обычно приобретая форму пластинок. Выпавшие в осадок парафины значительно ухудшают текучесть нефти. Кристаллы n-парафина пластинчатой формы могут образовывать своего рода непрочную структуру, которая окружает сырую нефть таким образом, что сырая нефть перестает течь,

хотя ее преобладающая часть по-прежнему остается жидкой. Самую низкую температуру, при которой образец нефти по-прежнему просто продолжает течь в процессе охлаждения, называют температурой застывания («предел текучести»). Для измерения температуры застывания используют стандартизированные методы испытаний. Осажденные парафины могут блокировать фильтры, насосы, трубопроводы и другие установки или откладываться в резервуарах, что влечет за собой необходимость сложной очистки.

Температура нефтяных отложений обычно выше комнатной, например, от 40°C до 100°C. Сырую нефть добывают из таких месторождений еще теплой, и она естественным образом более или менее быстро остывает до комнатной температуры в процессе или после добычи или же до более низких температур в соответствующих климатических условиях. Сырая нефть может иметь температуру застывания выше комнатной, поэтому сырая нефть такого типа может затвердевать в ходе или после добычи.

Известно, что температуру застывания сырой нефти можно снизить с помощью подходящих присадок. Это может предотвратить осаждение парафинов в процессе охлаждения добываемой сырой нефти. Во-первых, соответствующие присадки предотвращают образование указанных непрочных структур и за счет этого снижают температуру, при которой происходит затвердевание сырой нефти. Кроме того, присадки могут способствовать образованию мелких, хорошо кристаллизованных, неагломерирующихся кристаллов парафина, что обеспечивает бесперебойную транспортировку нефти. Такие присадки еще называют депрессантными или антитурбулентными.

К ингибиторам парафинообразования или ингибиторам отложения парафинов относятся вещества, предназначенные для предотвращения отложения парафинов или парафиновых восков на поверхностях, контактирующих с сырой нефтью или с другими воскодержащими видами нефти и/или нефтепродуктами.

Один класс химических соединений, предложенных в качестве депрессантных присадок, ингибиторов отложения парафинов или антитурбулентных присадок для повышения хладотекучести, включает дендритные или сверхразветвленные полимеры или их производные.

WO 96/12755 A1 раскрывает растворимую в нефти антитурбулентную присадку для повышения хладотекучести на основе дендримера, включающую центральное ядро на основе амина, связанное через множество полярных групп с дендритным телом, которое связано через множество полярных групп с периферийным углеводородным радикалом, состоящим из n-алкильных групп, содержащих от 8 до 1000 атомов углерода.

В *Alan R. Katritzky et al., Journal of the Chinese Chemical Society, 1997, 44, 575 – 580* описан синтез дендраминов и дендрамидов и их применение в нефтяной промышленности, в частности, в качестве ингибиторов отложения парафинов.

В EP 1557411 A2 описан зародыш кристаллизации на основе сверхразветвленных полимеров, включающий сверхразветвленное ядро, с которым C₈-C₄₀-алкильные цепи связаны через сложноэфирные, карбонатные, тиоэфирные, амидные, уретановые, мочевиные или –CO-CH₂CH₂-NR'-группы. Зародыш кристаллизации может использоваться для улучшения свойств хладотекучести парафинсодержащей сырой нефти, топлива, масел, смазочных материалов или топлива на жировой основе.

WO 2006/056578 A1 раскрывает способ повышения текучести смеси, содержащей воск и другие углеводороды, который включает добавление сверхразветвленного полиэфирамида.

WO 2013/019704 A1 раскрывает присадку, повышающую текучесть углеводородов, которая содержит разветвленное дендритное ядро, имеющее, по меньшей мере, 16 концевых гидроксильных групп, и в которой, по меньшей мере, одна из концевых гидроксильных групп этерифицирована, по меньшей мере, с одним фрагментом карбоновой кислоты, содержащим от 6 до 30 атомов углерода. Дендритное ядро содержит четверичный углеродный центр. Документ также относится к способу добычи углеводородного флюида из скважины, включающему этап добавления к углеводородному флюиду указанной присадки для повышения качества флюида. WO 2015/070121 A1 раскрывает использование того же продукта, что и ингибитор асфальтенов.

В *Khadid I. Kabel et al., Research on Chemical Intermediates, 2015, 41 (1), 457-474*, описан синтез и оценка дендримера ПАМAM и блок-сополимера PDPF-*b*-POP в качестве ингибитора/диспергатора асфальтенов.

WO 2019/185401 A1 раскрывает модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры и их использование в качестве ингибитора отложения парафинов или в качестве депрессантной присадки. Сверхразветвленные сложные полиэфиры синтезируются в двухэтапной реакции. На первом этапе синтезируется сверхразветвленное полиэфирное ядро, которое содержит концевые ОН-группы. На втором этапе концевые ОН-группы подвергают взаимодействию с гидрофобными карбоновыми кислотами, получая тем самым модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир, содержащий концевые гидрофобные группы. Подходящие карбоновые кислоты предпочтительно имеют формулу R-COOH, где R представляет собой углеводородный фрагмент, имеющий, по меньшей мере, 6, предпочтительно, по меньшей мере, 10 атомов углерода. Углеводородные группы могут представлять собой линейные насыщенные или линейные ненасыщенные углеводородные группы или разветвленные насыщенные или разветвленные ненасыщенные углеводородные группы. Также было предложено использовать смесь линейных насыщенных алифатических углеводородных групп с линейными алифатическими ненасыщенными углеводородными группами или смесь линейных насыщенных алифатических углеводородных групп с разветвленными насыщенными алифатическими углеводородными группами.

WO 2020/231994 A1 раскрывает способ добавления антитурбулентной присадки к углеводородным флюидам, содержащим растворитель и антитурбулентную присадку на основе дендримера, отличающегося тем, что ядро дендримера модифицировано смесью насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Смесь насыщенных и ненасыщенных жирных кислот позволяет получить продукты с более низкой вязкостью при низких температурах, по сравнению с продуктами, для получения которых используют только насыщенные жирные кислоты.

Соответственно, настоящее изобретение касается гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров, которые могут быть получены с помощью следующего способа:

- (a) взаимодействие смеси, содержащей, по меньшей мере, полиол (A), содержащий, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и молекулу (B), содержащую одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере,

две гидроксильные группы, путем нагрева смеси до температуры, по меньшей мере, 100°C, причем молярное соотношение (B) : (A) составляет от 1000 : 1 до 10 : 1, с получением в результате сверхразветвленного сложного полиэфира, содержащего концевые гидроксильные группы; и

- (b) взаимодействие смеси, полученной в ходе этапа (a), со смесью монокарбоновых кислот (D) путем нагрева до температуры, по меньшей мере, 100°C, этерифицируя таким образом, по меньшей мере, часть концевых OH-групп сложного полиэфира, полученного в ходе этапа (a), причем монокарбоновые кислоты (D) включают

(D1) по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, причем, по меньшей мере, одна из карбоновых кислот (D1) содержит, по меньшей мере, 20 атомов углерода, и

(D2) по меньшей мере, одну разветвленную насыщенную алифатическую карбоновую кислоту (D2), содержащую, по меньшей мере, 4 атома углерода,

причем молярное соотношение (D1) : (D2) составляет от 1 : 2 до 15 : 1.

Кроме того, изобретение касается препаративных форм, содержащих, по меньшей мере, углеводород или смесь различных углеводородов с температурой кипения, по меньшей мере, 100°C, и гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир, как описано выше.

Кроме того, изобретение касается применения таких гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров или их препаративных форм в качестве депрессантной присадки или ингибитора отложения парафинов для неочищенной нефти.

Фигуры:

Фигура 1	Схематическое изображение структуры сверхразветвленного полимера.
Фигура 2	Сводка измерений температуры застывания сырой нефти

В отношении изобретения можно, в частности, утверждать следующее:

Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры

Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры по настоящему изобретению можно получить двухэтапным способом, который включает, по меньшей мере, технологические этапы (а) и (b). На этапе (а) синтезируют сверхразветвленный сложный полиэфир, содержащий концевые гидроксильные группы. На втором этапе (b) концевые гидроксильные группы, по меньшей мере, частично этерифицируются смесью, содержащей линейные и разветвленные карбоновые кислоты, в результате чего получают гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир. Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры растворимы в углеводородах. На необязательном этапе (с) гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры растворяют в углеводородах или смесях углеводородов.

Термин «сверхразветвленный» хорошо известен специалистам в данной области. Что касается определения дендримерных и сверхразветвленных полимеров в целом, смотрите, например, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2718 и H. Frey et al., Chem. Eur. J., 2000, 6 (14), 2499. Сверхразветвленные сложные полиэфиры имеют высокую степень разветвлений и могут быть синтезированы с использованием в качестве мономеров молекул XU_n , содержащих карбоксильную группу X и n, предпочтительно 2 гидроксигруппы Y. Более подробную информацию можно найти, например, в WO 2019/185401 A1, стр. 13, строка 25 – стр. 14, строка 30. Схематическое изображение сверхразветвленного полимера представлено на Фигуре 1.

Этап (а)

В ходе этапа (а) смесь, содержащая, по меньшей мере, полиол (А), содержащий, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и молекулу (В), содержащую одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, вступает в реакцию путем нагрева смеси до температуры, по меньшей мере, 100°C, с получением в результате сверхразветвленного сложного полиэфира, содержащего концевые гидроксильные группы. При необходимости, диол (С) с молекулярной массой, по меньшей мере, 100 г/мол. может

присутствовать в смеси. Конечно, помимо (А), (В) и, при необходимости, (С) могут быть использованы другие мономеры.

Полиол (А) содержит, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы. В одном варианте осуществления, количество гидроксильных групп составляет от 3 до 6, в частности, 3 - 5. В одном варианте осуществления, полиол содержит 3 гидроксильные группы. Предпочтительно, чтобы полиол (А) не содержал функциональные группы, отличные от гидроксильных групп.

В качестве примеров подходящих полиолов (А) можно привести глицерин, бутан-1,2,4-триол, н-пентан-1,2,5-триол, н-пентан-1,3,5-триол, н-гексан-1, 2,6-триол, н-гексан-1,2,5-триол, н-гексан-1,3,6-триол, триметилолбутан, триметилолпропан или дитриметилолпропан, триметилолэтан, пентаэритрит или дипентаэритрит; сахарные спирты, такие как мезоэритрит, треитол, сорбит, маннит. Кроме того, можно использовать алкоксилированные, в частности, этоксилированные производные упомянутых выше полиолов (А). Конечно, можно использовать смеси двух или более различных полиолов (А).

В одном варианте осуществления изобретения, полиолы (А) выбраны из группы глицерина, триметилолпропана, триметилолэтана и пентаэритрита или соответствующих этоксилированных производных. В одном варианте осуществления, используют триметилолпропан.

Мономер (В) содержит одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере, две гидроксильные группы. Количество гидроксильных групп может, в частности, составлять 2 - 4, предпочтительно 2 или 3. В одном варианте осуществления изобретения, мономер (В) содержит одну группу карбоновых кислот и две гидроксильные группы. Мономеры (В) могут содержать дополнительные функциональные группы, но предпочтительно, чтобы не было никаких функциональных групп, кроме карбоновой кислоты и гидроксильных групп.

Примеры мономеров (В) включают 2,2,2-трис(гидроксиметил)уксусную кислоту, 2,3-дигидроксипропионовую кислоту, сахарные кислоты, такие как глюконовая кислота, глюкаровая кислота, глюкуроновая кислота, галактуроновая кислота или муциевая кислота (галактаровая кислота), 2,4-, 2,6-, или 3,5-дигидроксibenзойную кислоту, 4,4-бис(4-гидроксифенил)валериановую кислоту, 2,2-бис(гидроксиметил)алканкарбоновые кислоты, такие как, например 2,2-

бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (диметилпропионовая кислота), 2,2-бис(гидроксиметил)масляная кислота (диметилмасляная кислота) и 2,2-бис(гидроксиметил)валериановая кислота, предпочтительно 2,2-бис(гидроксиметил)пропионовая кислота (диметилпропионовая кислота) или 2,2-бис(гидроксиметил)масляная кислота (диметилмасляная кислота). В одном варианте осуществления изобретения, мономеры (В) выбраны из 2,2-бис(гидроксиметил)масляной кислоты (диметилмасляная кислота) и 2,2-дигидроксиметилпропионовой кислоты (диметилпропионовая кислота). В одном предпочтительном варианте осуществления, диметилпропионовую кислоту используют в качестве мономера (В).

Мономеры (В) могут использоваться в виде свободных карбоновых кислот или солей, таких как соли аммония или щелочных металлов. Кроме того, также можно использовать активированные производные группы карбоновой кислоты, такие как, например, ангидриды или хлорангидриды. Тем не менее, предпочтительно, чтобы карбоновые кислоты использовали как таковые.

В одном варианте осуществления изобретения, помимо компонентов (А) и (В) также присутствует диол (С) с молекулярной массой, по меньшей мере, 100 г/мол. Диол отличается тем, что он имеет две гидроксильные группы, предпочтительно в виде $-CH_2-OH$. Диол (С) выполняет функцию удлинителя цепи. Среднечисловая молекулярная масса M_n предпочтительно составляет, по меньшей мере, 500 г/мол., например, в диапазоне от 500 до 5000 г/мол.

Примеры диолов (С) включают 1, ω -диоли, такие как 1,6-гександиол, 1,8-октандиол или циклогександиолы. Предпочтительно, можно использовать полиэфирдиоли, такие как, например, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, полиэтиленгликоли $HO(CH_2CH_2O)_n-H$, полипропиленгликоли $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$, полиТГФ $HO-[(CH_2)_4-O]_n-H$, где n представляет собой целое число со значением, скорректированным на молекулярную массу полимера. Конечно, можно использовать смеси двух или более различных диолов (С). В одном варианте осуществления изобретения диолы (С) выбраны из группы полиэтиленгликоля, полипропиленгликоля и полиТГФ, в частности, имеющих M_n от 500 до 5000 г/моль., предпочтительно от 1000 до 5000 г/мол.

Согласно изобретению, молярное соотношение компонентов (B) : (A) составляет от 1000:1 до 10:1., т.е. (B), предпочтительно от 700:1 до 50:1, или от 300:1 до 100:1.

Если присутствует диол (C), молярное соотношение (B) : (C) также находится в диапазоне от 1000:1 до 10:1, более предпочтительно 700:1 до 25:1, или от 500:1 до 50:1.

Этап (a) выполняют путем смешивания компонентов (A), (B), при необходимости, (C) и дополнительных компонентов с нагреванием их до температуры, по меньшей мере, 100°C. Температура реакции не должна превышать 200°C. В одном из вариантов осуществления температура реакции составляет от 100°C до 200°C, предпочтительно от 120°C до 180°C, или от 140°C до 170°C. В некоторых вариантах осуществления температуру реакции можно медленно повышать до указанных температур.

Реакцию можно предпочтительно проводить с использованием смеси как таковой, т.е. без добавления растворителя. В других вариантах осуществления этап (a) можно проводить в подходящем растворителе. Примеры включают углеводороды, такие как парафины или ароматические соединения, такие как, например, толуол, орто-ксилол, мета-ксилол, пара-ксилол, смесь изомеров ксилола, этилбензол, хлорбензол и орто- и мета-дихлорбензол.

В ходе реакции компонентов (A), (B) и, при необходимости, (C) образуется вода, которую необходимо удалить из реакционной смеси. В одном варианте осуществления изобретения из реакционной смеси отгоняют воду. Для удаления воды давление можно понизить, например, до 50 - 500 гПа. В других вариантах осуществления водоотталкивающие присадки могут добавляться до и/или во время реакции. Примеры водоотталкивающих добавок включают молекулярные сита, в частности, молекулярные сита 4 Å, MgSO₄ и Na₂SO₄.

В одном варианте осуществления изобретения реакцию осуществляют в присутствии катализатора этерификации. Примеры подходящих катализаторов включают кислоты, такие как серная, фосфорная, фосфоновая, гипофосфористая, гидрат сульфата алюминия, алюминиевые квасцы, кислый силикагель и кислый оксид алюминия, или органические кислоты, такие как пара-толуолсульфоновая кислота или метансульфоновая кислота. Дальнейшие примеры включают

соединения алюминия общей формулы $Al(OR)_3$ и титанаты общей формулы $Ti(OR)_4$, где R представляют собой алкильные или циклоалкильные фрагменты, такие как, например, изопропил. Также можно использовать металлоорганические катализаторы, например, окиси диалкилолова R_2SnO , где R представляют собой алкильные или циклоалкильные фрагменты, в частности, оксид ди-н-бутила. Конечно, также можно использовать комбинации катализаторов. В одном из вариантов осуществления в качестве катализатора используют метансульфоновую кислоту. Количество используемых катализаторов - если они присутствуют - может составлять от 0,01 до 5 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 2 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 1 мас.%, в каждом из случаев из расчета на общее количество реагентов.

Время реакции способа по изобретению обычно составляет от 10 минут до 48 часов, предпочтительно от 30 минут до 24 часов и более предпочтительно от 1 до 16 часов. Реакцию можно контролировать путем измерения кислотного числа образующихся продуктов. В одном варианте кислотное число сверхразветвленных сложных полиэфиров, содержащих концевые гидроксильные группы, полученные в ходе этапа (а), составляет от 10 до 26 мг КОН/г.

После окончания реакции на этапе (а) сверхразветвленные сложные полиэферы, содержащие концевые гидроксильные группы, можно легко выделить, например, путем удаления катализатора фильтрованием и концентрированием фильтрата, обычно при пониженном давлении. Другие хорошо подходящие способы обработки включают осаждение после добавления воды с последующей промывкой и сушкой. Тем не менее предпочтительно, чтобы этап (b) выполнялся напрямую, без указанных этапов выделения.

Предпочтительные сверхразветвленные сложные полиэферы, содержащие концевые гидроксильные группы, которые доступны на этапе (а), включают полиэферы, содержащие компоненты (А), (В), и (С), причем полиолы (А) выбраны из группы глицерина, триметилпропана, триметиллетана и пентаэритрита, мономеры (В) выбраны из диметилмасляной кислоты и дигидроксиметилпропионовой кислоты, и диол (С) представляет собой полиэтиленгликоль или полипропиленгликоль.

Этап (b)

В ходе этапа (b) полученная в ходе выполнения этапа (a) смесь вступает в реакцию со смесью монокарбоновых кислот (D) путем нагрева до температуры, по меньшей мере, 100°C, тем самым этерифицируя, по меньшей мере, часть концевых OH-групп сложного полиэфира, полученного в ходе этапа (a), за счет чего получают гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир.

Предпочтительно, по меньшей мере, 30% концевых OH-групп этерифицированы карбоновыми кислотами, предпочтительно, по меньшей мере, 50 % и более предпочтительно, по меньшей мере, 75 %.

Для модификации продукта с этапа (a) используют смесь, содержащую, по меньшей мере, две разные карбоновые кислоты. Монокарбоновые кислоты (D) включают

(D1) по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, причем, по меньшей мере, одна из карбоновых кислот (D1) содержит, по меньшей мере, 20 атомов углерода, и

(D2) по меньшей мере, одну разветвленную насыщенную алифатическую карбоновую кислоту (D2), содержащую, по меньшей мере, 4 атома углерода,

причем молярное соотношение (D1) : (D2) составляет от 1 : 2 до 15 : 1, в частности, 1:1 до 15 : 1, предпочтительно от 1 : 1 до 12 : 1.

Имеющиеся в продаже линейные, насыщенные, алифатические карбоновые кислоты часто представляют собой жирные кислоты, полученные из встречающихся в природе жиров и масел, и, как правило, представляют собой смеси, содержащие две или более двух различных карбоновых кислот.

Согласно изобретению линейная(ые), насыщенная(ые), алифатическая(ие) карбоновая(ые) кислота(ы) содержит(ат), по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, содержащую, по меньшей мере, 20 атомов углерода, в частности, от 20 до 36 атомов углерода или от 20 до 30 атомов углерода. Примеры подходящих кислот включают арахидиновую кислоту (C20), бегеновую кислоту (C22), тетракозановую кислоту (C24), серотиновую кислоту (C26) или триаконтановую кислоту (C30).

Предпочтительно, линейная(ые), насыщенная(ые), алифатическая(ие) карбоновая(ые) кислота(ы) содержит(ат), по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, содержащую, по меньшей мере, 22 атома углерода, в частности, от 22 до 36 атомов углерода или от 22 до 30 атомов углерода.

В одном варианте осуществления изобретения, количество карбоновых кислот (D1), содержащих, по меньшей мере, 20 атомов углерода, составляет, по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.%, например, по меньшей мере, 70 мас.%, относительно общего количества всех карбоновых кислот (D1), и в одном варианте осуществления все карбоновые кислоты (D1) содержат, по меньшей мере, 20 атомов углерода.

В другом варианте осуществления изобретения, количество карбоновых кислот (D1), содержащих, по меньшей мере, 22 атома углерода, составляет, по меньшей мере, 30 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 50 мас.%, например, по меньшей мере, 70 мас.%, относительно общего количества всех карбоновых кислот (D1), и в одном варианте осуществления все карбоновые кислоты (D1) содержат, по меньшей мере, 22 атома углерода.

В одном варианте осуществления изобретения, карбоновые кислоты (D1) включают смесь карбоновых кислот, содержащих 20, 22 и 24 атома углерода, все вместе предпочтительно в количестве, по меньшей мере, 50 мас.%, более предпочтительно, по меньшей мере, 70 мас.%, относительно общего количества всех карбоновых кислот (D1).

Линейные, насыщенные, алифатические карбоновые кислоты (D1), содержащие менее чем 20 атомов углерода, которые могут присутствовать помимо карбоновой(ых) кислоты(кислот), содержащих, по меньшей мере, 20 атомов углерода, должны содержать, по меньшей мере, 12 атомов углерода, предпочтительно, по меньшей мере, 14 атомов углерода и более предпочтительно, по меньшей мере, 16 атомов углерода. Примеры включают стеариновую кислоту (C18), пальмитиновую кислоту (C16) и миристиновую кислоту (C14).

В одном варианте осуществления изобретения, карбоновые кислоты (D1) включают смесь карбоновых кислот, содержащих 16, 18, 20, и 22 атома углерода, причем количество карбоновых кислот (D1), содержащих, по меньшей мере, 20

атомов углерода, составляет, по меньшей мере, 50 мас.%, например, по меньшей мере, 70 мас.%, относительно общего количества всех карбоновых кислот (D1).

Разветвленная(ые), насыщенная(ые), алифатическая(ие) карбоновая(ые) кислота(ы) (D2) содержит(ат), по меньшей мере, 4 атома углерода, например, от 4 до 36 атомов углерода. Предпочтительно, разветвленная(ые) карбоновая(ые) кислота(ы) (D2) содержит(ат), по меньшей мере, 12 атомов углерода, в частности, 12 - 36, предпочтительно 12 - 30 или от 12 до 20 атомов углерода. Примеры включают изостеариновую кислоту (C18), изолауровую кислоту (C12), изомиристиновую кислоту (C14), изопальмитиновую кислоту (C16), 14-метилгексадекановую кислоту (C16), 2,6,10,14-тетраметилпентадекановую кислоту (C16, пристановая кислота), 3,7,11,15-тетраметилгексадекановую кислоту (C16, фитановая кислота), изоарахиновую кислоту (C20), 19-метилейкозановую кислоту (C20), 18-метилейкозановую кислоту (C20), избегеновую кислоту (C22). В одном варианте осуществления изобретения, изостеариновую кислоту используют в качестве карбоновой кислоты (D2).

Помимо карбоновых кислот (D1) и (D2) также могут присутствовать карбоновые кислоты (D3), отличные от (D1) и (D2). Тем не менее, их количество не должно превышать 30 мол.%, предпочтительно 20 мол.% относительно совокупности всех карбоновых кислот (D), и более предпочтительно, чтобы других карбоновых кислот, кроме (D1) и (D2), не было. Примеры таких карбоновых кислот (D3) включают линейные, алифатические и ненасыщенные карбоновые кислоты, такие как олеиновая кислота.

Карбоновые кислоты (D) можно использовать в виде свободных карбоновых кислот или солей, таких как соли аммония или щелочных металлов. Кроме того, также можно использовать активированные производные группы карбоновой кислоты, такие как, например, ангидриды или хлорангидриды. Тем не менее, предпочтительно, чтобы карбоновые кислоты использовали как таковые.

Этап (b) выполняют путем смешивания карбоновых кислот (D) со смесью, полученной в ходе этапа (a) с нагревом их до температуры, по меньшей мере, 100°C. Температура реакции не должна превышать 200°C. В одном из вариантов осуществления температура реакции составляет от 100°C до 200°C, предпочтительно от 120°C до 180°C, или от 140°C до 170°C. В некоторых вариантах

осуществления температуру реакции можно медленно повышать до указанных температур. Предпочтительно реакция на этапе (b) проводится при пониженном давлении.

Этап (b) может осуществляться в присутствии подходящего катализатора этерификации. Подходящие катализаторы уже упоминались выше. Метансульфоновая кислота является предпочтительным катализатором.

В одном варианте осуществления изобретения, монокарбоновые кислоты (D) включают

(D1) по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, причем, по меньшей мере, одна из карбоновых кислот (D1) содержит, по меньшей мере, 20 атомов углерода, и количество карбоновых кислот (D1), содержащих, по меньшей мере, 20 атомов углерода, составляет, по меньшей мере, 50 мас.%, относительно общего количества всех карбоновых кислот (D1), и

(D2) по меньшей мере, одну разветвленную насыщенную алифатическую карбоновую кислоту (D2), содержащую, по меньшей мере, 12 - 20, например, 14 - 20 атомов углерода,

причем молярное соотношение (D1) : (D2) составляет от 1 : 1 до 15 : 1, предпочтительно от 1 : 1 до 12 : 1, например, от 5:1 до 15:1.

Этап (c)

Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэферы могут использоваться как таковые. В еще одном варианте осуществления их используют в составе углеводов.

Поэтому в одном варианте осуществления изобретения способ включает дополнительный этап (c), включающий растворение гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров, полученных в ходе выполнения этапа (b), в углеводороде или смеси различных углеводов с температурой кипения, по меньшей мере, 100°C.

Углеводороды или смеси углеводов могут быть алифатическими, нафтеновыми или ароматическими. Точка кипения составляет, по меньшей мере, 100°C, например, по меньшей мере, 120°C, предпочтительно, по меньшей мере, 150°C. Предпочтительно используемые углеводороды имеют температуру

вспышки, по меньшей мере, 60°C. В частности, могут использоваться технические смеси углеводородов. Технические смеси насыщенных алифатических растворителей доступны в продаже, например, технические смеси серий Shellsol[®] D и Exxsol[®] D. Технические смеси ароматических растворителей также доступны в продаже, например, серия Shellsol[®] A или серия Solvesso[®], или серия Caromax[®].

Растворение можно просто провести, например, путем смешивания компонентов с их перемешиванием.

Концентрация гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров в препаративной форме, как правило, составляет, по меньшей мере, 10 %, например, по меньшей мере, 20 мас.%, в частности, по меньшей мере, 30 мас.% полимеров относительно общего количества препаративной формы. Концентрация может составлять, например, от 10 до 80 мас.% в других вариантах осуществления, концентрация составляет от 30 до 80 мас.% или от 30 до 55 мас.%.

В одном варианте осуществления, настоящее изобретение касается препаративной формы сложного полиэфира, содержащей, по меньшей мере,

- углеводород или смесь различных углеводородов с температурой кипения, по меньшей мере, 100°C, и
- гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир, как описано выше.

Предпочтительные углеводороды и концентрации уже указывались выше.

Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры

В результате синтеза получают гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры, содержащие ядро из сверхразветвленного сложного полиэфира и концевые гидрофобные группы, образованные карбоновыми кислотами (D1) и (D2).

Как будет подробно показано в экспериментальной части, замена части линейных насыщенных алифатических карбоновых кислот разветвленными насыщенными алифатическими карбоновыми кислотами снижает температуру плавления гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров по настоящему изобретению как таковую, а также температуру плавления растворов полимеров в углеводородах с высокой температурой кипения.

Поэтому гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры могут использоваться для изготовления составов, предназначенных для работы в холодных климатических условиях, т.е. составов, которые остаются жидкими при низких температурах. Важно отметить, что наличие хотя бы одной линейной алифатической карбоновой кислоты, содержащей, по меньшей мере, 20 атомов углерода, необходимо для обеспечения функционирования в качестве депрессантной присадки или ингибитора отложения парафинов. Когда только линейные карбоновые кислоты содержат менее 20 атомов, например, используются карбоновые кислоты C16 и C18, также наблюдается эффект снижения температуры плавления за счет замены части линейных карбоновых кислот разветвленными карбоновыми кислотами, однако при этом полимеры больше не действуют как депрессантная присадка.

В одном варианте осуществления изобретения среднечисловая молекулярная масса M_n гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров составляет от 5 000 г/мол. до 7 500 г/мол., а среднemasсовая молекулярная масса составляет от 10 000 до 20 000 г/мол.

В некоторых вариантах осуществления изобретения кислотное число модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров составляет от 5 до 25 мг КОН/г, например, от 10 до 20 мг КОН/г.

Способ получения гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров

В одном варианте осуществления, настоящее изобретение касается способа получения гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров, причем способ включает, по меньшей мере, следующие этапы:

- (a) взаимодействие смеси, содержащей, по меньшей мере, полиол (А), содержащий, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и молекулу (В), содержащую одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, путем нагрева смеси до температуры, по меньшей мере, 100°C, причем молярное соотношение (В) : (А) составляет от 1000 : 1 до 10 : 1, с получением в результате сверхразветвленного сложного полиэфира, содержащего концевые гидроксильные группы; и

(b) взаимодействие смеси, полученной в ходе этапа (a), со смесью монокарбоновых кислот (D) путем нагрева до температуры, по меньшей мере, 100°C, этерифицируя таким образом, по меньшей мере, часть концевых ОН-групп сложного полиэфира, полученного в ходе этапа (a), причем монокарбоновые кислоты (D) включают

(D1) по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, причем, по меньшей мере, одна из карбоновых кислот (D1) содержит, по меньшей мере, 20 атомов углерода, и

(D2) по меньшей мере, одну разветвленную насыщенную алифатическую карбоновую кислоту (D2), содержащую, по меньшей мере, 4 атома углерода,

причем молярное соотношение (D1) : (D2) составляет от 1 : 2 до 15 : 1.

Подробная информация о процессе, включая предпочтительные варианты осуществления, уже была представлена выше, и мы ссылаемся на соответствующие части документа выше по тексту.

Использование гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров

Применение в качестве депрессантной присадки

В одном варианте осуществления изобретения, гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры согласно настоящему изобретению используют в качестве депрессантных присадок для неочищенной нефти, путем добавления, по меньшей мере, одного из гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров, подробно описанных выше, к неочищенной нефти.

Депрессантные присадки снижают температуру застывания сырой нефти. Под температурой застывания («предел текучести») понимается самая низкая температура, при которой образец нефти по-прежнему просто продолжает течь в процессе охлаждения. Для измерения температуры застывания используются стандартизированные методы испытаний.

Для применения в качестве депрессантной присадки, полимер может быть добавлен как таковой, однако предпочтительной является

препаративная форма сложного полиэфира, содержащая, по меньшей мере,

- углеводород или смесь различных углеводородов с температурой кипения, по меньшей мере, 100°C, и
- гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир, как описано выше.

Подробная информация, включая предпочтительные варианты осуществления, уже приводилась выше по тексту документа.

Препаративная форма может содержать дополнительные компоненты. Например, в препаративную форму можно добавить дополнительные диспергаторы воска. Диспергаторы воска стабилизируют образовавшиеся кристаллы парафина и предотвращают их осаждение. Используемые диспергаторы воска могут, например, представлять собой алкилфенолы, алкилфенолформальдегидные смолы или додецилбензолсульфовую кислоту.

Препаративные формы могут также содержать другие ингибиторы парафинообразования, такие как, например, сополимеры этилена и винилацетата, ингибиторы парафинообразования на основе полиакрилата или ингибиторы парафинообразования на основе сополимеров ангидрида малеиновой кислоты и олефина.

Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры или их препаративные формы обычно используют в таком количестве, что количество добавляемых гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров составляет от 50 до 3000 ч./млн., из расчета на неочищенную нефть. Предпочтительно количество составляет от 100 до 1500 ч./млн, например, от 300 до 1000 ч./млн. Количество основаны на самих гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфирах, без учета каких-либо присутствующих растворителей и используемых по желанию дополнительных компонентов препаративной формы.

Применение в качестве ингибитора отложения парафинов

В другом варианте осуществления изобретения описанные выше гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры используются для предотвращения отложений парафина на поверхностях, контактирующих с сырой нефтью. Применение осуществляется за счет добавления,

по меньшей мере, одного из описанных выше гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров к неочищенной нефти.

Предпочтительные препаративные формы и концентрации для применения уже указывались ранее по тексту документа.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения нефть представляет собой сырую нефть, а препаративную форму впрыскивают в трубопровод сырой нефти. Впрыскивание предпочтительно можно осуществлять на нефтяном месторождении, т.е. в начале нефтепровода, но при этом, конечно же, закачку можно производить и в другом месте. Более конкретно, трубопровод может вести на берег от морской платформы, особенно когда трубопроводы находятся в холодной воде, например, с температурой воды менее 10°C, т.е. трубопроводы имеют холодные поверхности.

В другом варианте осуществления изобретения препаративную форму закачивают в добывающую скважину. В этом случае добывающая скважина также может, в частности, представлять собой добывающую скважину, ведущую к морской платформе. Закачку предпочтительно осуществляют примерно в том месте, где нефть из пласта перетекает в добывающую скважину. Таким образом можно предотвратить отложение парафинов на поверхностях.

Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры или их препаративные формы обычно используются в таком количестве, что количество добавляемых гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров составляет от 20 до 1 000 ч/млн., из расчета на неочищенную нефть. Это количество составляет, например, от 50 до 200 ч./млн. Количества основаны на самих гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфирах, без учета каких-либо присутствующих растворителей и используемых по желанию дополнительных компонентов препаративной формы.

Изобретение подробно иллюстрируется следующими примерами.

Для синтеза модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров использовали следующие химические вещества:

Wilfarin® SA-1865	Имеющаяся в продаже смесь линейных насыщенных жирных кислот C _{16/18} . ~от 30 до 33 мас.% C ₁₆ и ~от 65 до 69 мас.% C ₁₈
Palmera® A8522	Имеющаяся в продаже смесь, содержащая линейную насыщенную жирную кислоту C ₂₂ (бегеновая кислота), ~85 мас.% C ₂₂ , незначительное количество C ₂₀
Palmera® BLC50	Имеющаяся в продаже смесь линейных насыщенных жирных кислот C ₁₆₋₂₂ ~ 4 - 15 мас.% C ₁₆ и ~ 29 - 40 мас.% C ₁₈ , ~ 50 - 65 мас.% C ₂₀ + C ₂₂
Prisorine® 3505	Изостеариновая кислота
Pluriol® P 4000	Поли(пропиленгликоль), M _n ~ 4000 г/мол.
DMPA	Диметилпропионовая кислота

Сравнительный пример 1

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C₁₆/C₁₈ карбоновой кислотой

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

0,94 г триметилпропана (0,0070 мол.), 187,7 г диметилпропионовой кислоты (1,4 мол.), 37,4 г (0,0093 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Pluriol® P4000) и 0,72 г метансульфоновой кислоты (0,0075 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N₂, термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 26 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация линейной C₁₆/C₁₈ карбоновой кислотой

331,8 г (1,2 мол.) линейной C₁₆/C₁₈ карбоновой кислотой (Wilfarin® SA-1865) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 15 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 7 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 2

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C22 карбоновой кислотой

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

1,88 г триметилпропана (0,014 мол.), 375,5 г диметилпропионовой кислоты (2,8 мол.), 74,7 г (0,0187 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w of 4000 г/мол. (Pluriol® P4000) и 1,44 г метансульфоновой кислоты (0,015 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 24 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация линейной C22 карбоновой кислотой

801,6 г (2,4 мол.) C22 карбоновой кислоты (Palmera® A8522) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 14 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 9 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 3

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного смесью C16 - C22 карбоновых кислот

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

1,88 г триметилпропана (0,014 мол.), 375,5 г диметилпропионовой кислоты (2,8 мол.), 74,7 г (0,0187 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Pluriol® P4000) и 1,44 г метансульфоновой кислоты (0,015 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 20 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация смесью линейных C16 - C22 карбоновых кислот

732 г (2,4 мол.) смеси линейных C16 - C22 карбоновых кислот (Palmera® BLC50) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 13 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 9 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 4

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного разветвленной C18 карбоновой кислотой

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

0,94 г триметилпропана (0,0070 мол.), 187,7 г диметилпропионовой кислоты (1,4 мол.), 37,4 г (0,0093 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Pluriol® P4000) и 0,72 г метансульфоновой кислоты (0,0075 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°С. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 22 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация с разветвленной C18 карбоновой кислотой

350,6 г (1,2 мол.) разветвленной C18 карбоновой кислоты (изостеариновая кислота, Prisorine® 3505) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 14 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 7 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 5:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C16/18 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,25 : 0,75)

Синтез осуществляли таким же образом, как и в Сравнительном примере 6, за исключением того, что молярное соотношение линейной C16/18 карбоновой кислоты и разветвленной C18 карбоновой кислоты составляло 0,25 : 0,75.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 6

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C16/18 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 1:1)

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

0,94 г триметилпропана (0,0070 мол.), 187,7 г диметилпропионовой кислоты (1,4 мол.), 37,4 г (0,0093 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Plurol® P4000) и 0,72 г метансульфоновой кислоты (0,0075 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 24 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация смесью линейной C16/18 карбоновой кислоты и разветвленной C18 карбоновой кислоты

165,9 г (0,6 мол.) линейной C16/18 карбоновой кислоты (Wilfarin® SA1865) и 177,3 г (0,6 мол.) разветвленной C18 карбоновой кислоты (Prisorine® 3505) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 14 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 9 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 7

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C16/18 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,75 : 0,25)

Синтез осуществляли таким же образом, как и в Сравнительном примере 6, за исключением того, что молярное соотношение линейной C16/18 карбоновой кислоты и разветвленной C18 карбоновой кислоты составляло 0,75 : 0,25.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Сравнительный пример 8:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,25 : 0,75)

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

0,94 г триметилпропана (0,0070 мол.), 187,7 г диметилпропионовой кислоты (1,4 мол.), 37,4 г (0,0093 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Pluigiol® P4000) и 0,72 г метансульфоновой кислоты (0,0075 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 21 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой

263,0 г Prisorine 3505 (0,9 мол.) и 100,2 г Palmera A8522 (0,3 мол.) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 13 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 8 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Пример 1:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 1 : 1)

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

0,94 г триметилпропана (0,0070 мол.), 187,7 г диметилпропионовой кислоты (1,4 мол.), 37,4 г (0,0093 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Pluigiol® P4000) и 0,72 г метансульфоновой кислоты (0,0075 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 21 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой

200,4 г (0,6 мол.) линейной C22 карбоновой кислоты (Palmera[®] A8522) и 175,3 г (0,6 мол.) разветвленной C18 карбоновой кислоты (Prisorine[®] 3505) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °С при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 15 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 9 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Пример 2:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,75 : 0,25)

Синтез проводили таким же образом, как и в Примере 1, за исключением того, что молярное соотношение линейной карбоновой кислоты C22 и разветвленной карбоновой кислоты C18 составляло 0,75 : 0,25.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Пример 3:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,83 : 0,17)

Синтез проводили таким же образом, как и в Примере 1, за исключением того, что молярное соотношение линейной карбоновой кислоты C22 и разветвленной карбоновой кислоты C18 составляло 0,83 : 0,17.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Пример 4:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,92 : 0,08)

Синтез проводили таким же образом, как и в Примере 4, за исключением того, что молярное соотношение линейной карбоновой кислоты C22 и разветвленной карбоновой кислоты C18 составляло 0,92 : 0,08.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

Пример 5:

Синтез сверхразветвленного сложного полиэфира, модифицированного линейной C16 - C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой (молярное соотношение 0,75 : 0,25)

Этап 1: Синтез сердцевины сверхразветвленных сложных полиэфиров

0,94 г триметилпропана (0,0070 мол.), 187,7 г диметилпропионовой кислоты (1,4 мол.), 37,4 г (0,0093 мол.) полипропиленгликоля, имеющего M_w 4000 г/мол. (Plugiol® P4000) и 0,72 г метансульфоновой кислоты (0,0075 мол.) добавили в реакционный сосуд объемом 2 Л, оснащенный впускным отверстием N_2 , термометром, мешалкой и ректификационной колонной.

Реакционную смесь медленно нагревали с помощью масляной бани до температуры 160°C. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было достигнуто кислотное число 20 мг КОН/г.

Этап 2: Модификация смесью линейной C16 to C22 карбоновой кислотой и разветвленной C18 карбоновой кислотой

274,5 г (0,9 мол.) линейной C16 - 22 карбоновой кислоты (Palmera® BLC50) и 87,7 г (0,3 мол.) разветвленной C18 карбоновой кислоты (Prisorine® 3505) добавили к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при температуре 160 °C при пониженном давлении пока не было получено кислотное число 15 мг КОН/г. Общее время реакции составляет 7 часов.

Аналитические данные полученного продукта приведены в Таблице 1.

В представленной далее Таблице 1 приведена сводная информация о полученных образцах вместе со свойствами полученных таким образом модифицированных полиэфиров.

Анализ осуществляли следующим образом:

Кислотное число

Кислотное число определяли согласно DIN53402, 1990 г. и предоставляли в мг КОН на г полимера.

Молекулярные массы M_n и M_w

Среднемассовую молекулярную массу M_w и среднечисловую молекулярную массу M_n определяли с помощью гель-проникающей хроматографии, калиброванной по полистироловому стандарту

Температура плавления

Температуру плавления или температуру стеклования (T_g) определяли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблица 1: Аналитические результаты синтезированных образцов

Пример №	Жирная кислота(кислоты), используемые для этапа 2 (молярное соотношение)	M_n [мол./г]	M_w [мол./г]	Температура плавления [°C]
C1	C16/18 линейная, насыщенная	6275	16006	43,7
C2	C 22 линейная, насыщенная	7088	19270	65,0
C3	C16 – C22 линейная, насыщенная	6824	17873	51,2
C4	C18, разветвленная	6425	10568	-34,9 (T_g)
C5	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (1:1)	5934	10617	н.о.
C6	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,25 : 0,75)	6228	10812	н.о.
C7	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	6150	11926	н.о.
C8	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,25:0,75)	6748	12425	32,6
1	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (1:1)	5395	12601	47,2
2	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75:0,25)	6103	14186	57,2
3	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,83 : 0,17)	6457	13985	61,0
4	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,92:0,08)	6336	14885	63,6

5	C16-22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	7388	13096	47,4
---	--	------	-------	------

Испытания на эффективность

Испытания проводили с использованием гидрофобного модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров как таковых, а также растворов в ароматическом углеводородном растворителе, который имеется в продаже (Solvesso® 150 ND, температура вспышки 63°C, интервал выкипания от 175°C до 205°C, содержание ароматических соединений 95 мас.%).

Методы испытаний

Сырая нефть

Для испытаний использовали сырую нефть с месторождения «Ландау» на юго-западе Германии (Wintershall Holding GmbH).

Неочищенную нефть гомогенизировали при температуре 158°F (70°C) в течение двух часов внутри контейнера для проб. Плотность и удельный вес в градусах АНИ определяли с помощью DMA 4500 из Anton Paar. Точку парафинообразования (WAT) измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра (DSC) 823 производства Mettler Toledo с использованием линейного изменения температуры -3°C/мин. Температуру потери текучести (NFP) определяли с помощью прибора для замера температуры застывания (PPT 45150) производства PSL Systemtechnik GmbH.

Эта нефть обладает следующими свойствами:

Сорт АНИ	Плотность [г/см ³]	Точка парафинообразования 28 Температура [°C]	Температура потери текучести [°C]	Температура застывания [°C]
36,75	0,8402	1	22,6	24

Температура застывания и температура потери текучести

Температуру застывания (PP) измеряли в масле Ландау при концентрации полимера 1000 ч./млн.

Температуру застывания определяли с использованием оборудования производства PSL Systemtechnik GmbH, прибор для замера температуры застывания модели 45150. Его принцип действия основан на ротационном методе ASTM D5985. После помещения образца в прибор для замера температуры застывания образец нагревают до 70°C, а затем охлаждают до достижения температуры застывания. Одновременно чашку для образца медленно вращают (0,1 об/мин). Вставленный в образец датчик температуры измеряет его температуру и одновременно выполняет функцию маятника. Когда образец становится более вязким, датчик температуры отклоняется из-за вращательного движения. Когда отклонение достаточно велико, верхний конец датчика температуры подает сигнал, пересекая световой барьер. Это указывает на то, что точка застывания достигнута. После этого образец снова нагревают до 70°C. В результате этих действий оборудование выдает температуру потери текучести. Чтобы получить значение температуры застывания по ASTM, температуру потери текучести увеличивают до следующего более высокого значения, кратного 3.

Вязкость

Anton Paar MCR 305 Колебание маятника; Деформация сдвига: 1%; Частота: 1 Гц для растворов продуктов в углеводородах. Для полимеров без растворителя скорость сдвига составляла 50 Гц.

Эти данные обобщены в Таблицах 2 и 3. На Фигуре 2 показаны полученные значения температуры застывания в масле Ландау (1000 ч./млн) вместе со значениями вязкостями растворов полимеров (50 мас.%) в Solvesso® 150 ND при 20°C.

Таблица 2: Свойства проверенных образцов

№ образца	Жирная кислота(кислоты), используемые для этапа 2 (молярное расположение)	Концентрация в растворителе (Solvesso® 150 ND)	DSC Температура плавления [°C]	Вязкость при 20°C [мПа•с]	Температура потери текучести в сырой нефти [°C]	Температура застывания в сырой нефти [°C]	Δтемпературы потери текучести образца в сравнении с ее значением для сырой нефти
C1	C16/18 линейная	50 мас.%	13,45	38,1	13,8	15	8,8
C4	C18, разветвленная	Без растворителя	Пик не обнаружен	9881,7			
C4	C18, разветвленная	50 мас.%	Пик не обнаружен	33,8	19,4	21	3,2
C5	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,25 : 0,75)	Без растворителя	-5,03	> 10,000			
C5	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,25 : 0,75)	50 мас.%	-21,68	33,7	20,9	21	1,7
C6	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (1:1)	Без растворителя	24,87	9879,7			
C6	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (1:1)	50 мас.%	-4,96	31,7	22,6	24	0
C7	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	Без растворителя	33,79	> 10,000			
C7	C 16/18 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	50 мас.%	6,82	35,7	22,6	24	0

Таблица 3: Свойства проверенных образцов

№ образца	Жирная кислота(кислоты), используемые для этапа 2 (молярное соотношение)	Концентрация в растворителе (Solvesso® 150 ND)	DSC Температура плавления [°C]	Вязкость при 20°C [мПа•с]	Температура потери текучести в сырой нефти [°C]	Температура застывания в сырой нефти [°C]	Δтемпературы потери текучести образца в сравнении с ее значением для сырой нефти
C2	C22 линейная	50 мас.%	36,76	> 10,000	6,3	9	16,3
C3	C16-22 линейная, насыщенная	50 мас.%	23,31	43,5	10,4	12	12,2
C4	C18, разветвленная	50 мас.%	Пик не обнаружен	33,8	19,4	21	3,2
C8	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,25:0,75)	Без растворителя	32,74	> 10,000			
C8	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,25:0,75)	50 мас.%	-22,27	36,8	21,7	24	0,9
1	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (1:1)	Без растворителя	46,09	> 10,000			
1	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (1:1)	50 мас.%	17,28	36,8	10,9	12	11,7
2	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	Без растворителя	54,49	> 10,000			
2	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	50 мас.%	31	735,1	9,5	12	13,1

3	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,83 : 0,17)	Без растворителя	57,13	> 10,000			
3	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,83 : 0,17)	50 мас.%	32,34	6288,2	7,8	9	14,8

Таблица 3: Свойства проверенных образцов (продолжение)

№ образца	Жирная кислота(кислоты), используемые для этапа 2 (молярное соотношение)	Концентрация в растворителе (Solvesso® 150 ND)	DSC Температура плавления [°C]	Вязкость при 20°C [мПа•с]	Температура потери текучести в сырой нефти [°C]	Температура застывания в сырой нефти [°C]	Δтемпературы потери текучести образца в сравнении с ее значением для сырой нефти
4	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,92:0,08)	Без растворителя	58,73	> 10,000			
4	C22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,92:0,08)	50 мас.%	34,06	> 10,000	7,2	9	15,4
5	C16-22 линейная, насыщенная + C18 разветвленная (0,75 : 0,25)	50 мас.%	15,68	37,3	7,7	9	14,9

В Таблице 2 показаны результаты испытаний на эффективность, в которых использовали линейные карбоновые кислоты C16/C18 или комбинации линейной карбоновой кислоты C16/C18 с разветвленной карбоновой кислотой C18.

Сравнительный пример C1 демонстрирует образец, в котором для модификации использовали только линейную карбоновую кислоту C16/C18. Раствор 50 мас.% в углеводородной жидкости с высокой температурой кипения (Solvesso[®] 150 ND) снижает температуру застывания с 24°C до 15°C и температуру потери текучести на 8,8°C с 22,6°C до 13,8°C. Таким образом, полимер действует как депрессантная присадка относительно температуры застывания, но его эффективность лишь умеренная. Предусмотрена температура плавления раствора составляет 13,45°C, что слишком много при использовании препаративной формы в холодных регионах.

Полная замена линейной карбоновой кислоты C16/C18 на разветвленную карбоновую кислоту C18 (Сравнительный пример C4) позволяет получить препаративную форму с 50 мас.% углеводородов, которая остается жидкой даже при очень низких температурах. Таким образом, исключительно в этом отношении это отличный продукт для использования в холодных условиях. Тем не менее, значительного снижения температуры застывания сырой нефти уже не наблюдается.

В Сравнительных примерах C5, C6 и C7 использовали смеси линейной карбоновой кислоты C16/C18 и разветвленной карбоновой кислоты C18 с увеличением количества разветвленной карбоновой кислоты, температура плавления снижалась, однако при этом ни один из образцов не продемонстрировал эффективности на уровне депрессантной присадки.

В Таблице 3 показаны результаты эксплуатационных испытаний, в которых использовали линейные карбоновые кислоты C22 или комбинации линейной карбоновой кислоты C22 с разветвленной карбоновой кислотой C18.

В Сравнительном примере C2 для модификации использовали линейную карбоновую кислоту C22. Образец имеет отличные характеристики в качестве депрессантной присадки (значительно лучше, чем у карбоновой кислоты C16/18),

но при этом температура плавления была зафиксирована на уровне около 37°C, что недостаточно, даже если не работать в холодных условиях.

В Сравнительном примере С3 для модификации использовали линейную карбоновую кислоту С16/22.

В Сравнительном примере С8 и Примерах 1 - 4 для модификации использовали смеси линейной карбоновой кислоты С22 и разветвленной карбоновой кислоты С18. Пропорции двух компонентов варьировались. В Сравнительном примере С8 соотношение линейной/разветвленной кислот составило 0,25/0,75. Низкотемпературные свойства были на превосходном уровне, но эффективность в качестве депрессантной присадки была низкой. Соотношение линейной/разветвленной кислот 1 : 1 (Пример 1) обеспечивает значительное снижение температуры плавления и по-прежнему демонстрирует неплохую эффективность в качестве депрессантной присадки в отношении температуры застывания.

На Фигуре 2 обобщены результаты измерений температуры застывания вместе с измерениями вязкости.

Формула изобретения

1. Гидрофобно модифицированные, сверхразветвленные сложные полиэфиры, которые могут быть получены с помощью следующего способа:

- (a) взаимодействие смеси, содержащей, по меньшей мере, полиол (A), содержащий, по меньшей мере, 3 гидроксильные группы, и молекулу (B), содержащую одну группу карбоновых кислот и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, путем нагрева смеси до температуры, по меньшей мере, 100°C, причем молярное соотношение (B) : (A) составляет от 1000 : 1 до 10 : 1, с получением в результате сверхразветвленного сложного полиэфира, содержащего концевые гидроксильные группы; и
- (b) взаимодействие смеси, полученной в ходе этапа (a), со смесью монокарбоновых кислот (D) путем нагрева до температуры, по меньшей мере, 100°C, этерифицируя таким образом, по меньшей мере, часть концевых ОН-групп сложного полиэфира, полученного в ходе этапа (a), причем монокарбоновые кислоты (D) включают
 - (D1) по меньшей мере, одну линейную, насыщенную, алифатическую карбоновую кислоту, причем, по меньшей мере, одна из карбоновых кислот (D1) содержит, по меньшей мере, 20 атомов углерода, и
 - (D2) по меньшей мере, одну разветвленную насыщенную алифатическую карбоновую кислоту (D2), содержащую, по меньшей мере, 4 атома углерода,причем молярное соотношение (D1) : (D2) составляет от 1 : 2 до 15 : 1.

2. Сложные полиэфиры по п. 1, причем реакционная смесь на этапе (a) дополнительно содержит диол (C) с молекулярной массой, по меньшей мере, 100 г/мол., причем молярное соотношение (B) : (C) составляет от 1000 : 1 до 10 : 1.

3. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 или 2, причем реакцию в ходе этапа (a) осуществляют в присутствии, по меньшей мере, одной кислоты.

4. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 - 3, причем, по меньшей мере, одна из карбоновых кислот (D1) содержит, по меньшей мере, 22 атома углерода.

5. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 - 4, причем молярное соотношение (D1) : (D2) составляет от 1 : 1 до 12 : 1.

6. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 - 5, причем температура в ходе этапа (а) составляет от 120°C до 200°C.

7. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 - 6, причем количество карбоновых кислот (D1), содержащих, по меньшей мере, 20 атомов углерода, составляет, по меньшей мере, 50 мас.%, относительно общего количества всех карбоновых кислот (D1).

8. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 - 6, причем карбоновые кислоты (D1) включают смесь карбоновых кислот, содержащих 20, 22 и 24 атома углерода.

9. Сложные полиэфиры по любому из пп. 1 - 8, причем разветвленная(ые), насыщенная(ые), алифатическая(ие) карбоновая(ые) кислота(ы) (D2) содержит(ат), по меньшей мере, 12 атомов углерода.

10. Препаративная форма сложного полиэфира, содержащая, по меньшей мере,

- углеводород или смесь различных углеводородов с температурой кипения, по меньшей мере, 100°C, и
- гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир по любому из пп. 1 - 9.

11. Препаративная форма по п. 9, причем количество углеводорода или смеси углеводородов составляет от 40 % до 90 мас.%, и количество сложного полиэфира составляет от 10 % до 75 мас.%, в каждом случае относительно общего количества всех компонентов препаративной формы.

12. Применение гидрофобно модифицированного, сверхразветвленного сложного полиэфира по любому из пп. 1 - 8 в качестве депрессантной присадки для неочищенной нефти путем добавления, по меньшей мере, гидрофобно

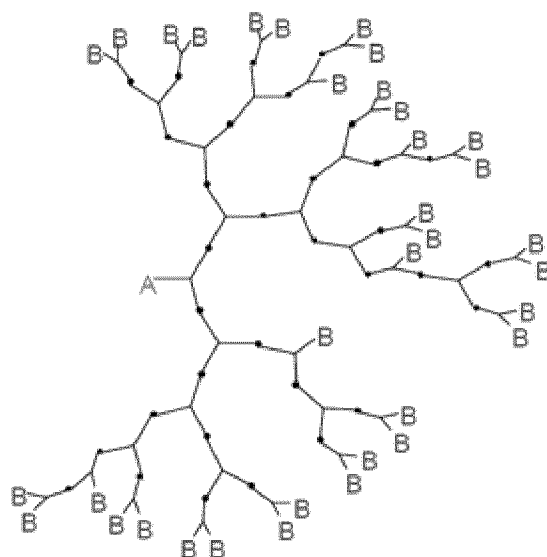
модифицированного, сверхразветвленного сложного полиэфира по пп. 1 - 8 к неочищенной нефти.

13. Применение по п. 12, причем используют препаративную форму гидрофобно модифицированного, сверхразветвленного сложного полиэфира, причем препаративная форма содержит, по меньшей мере,

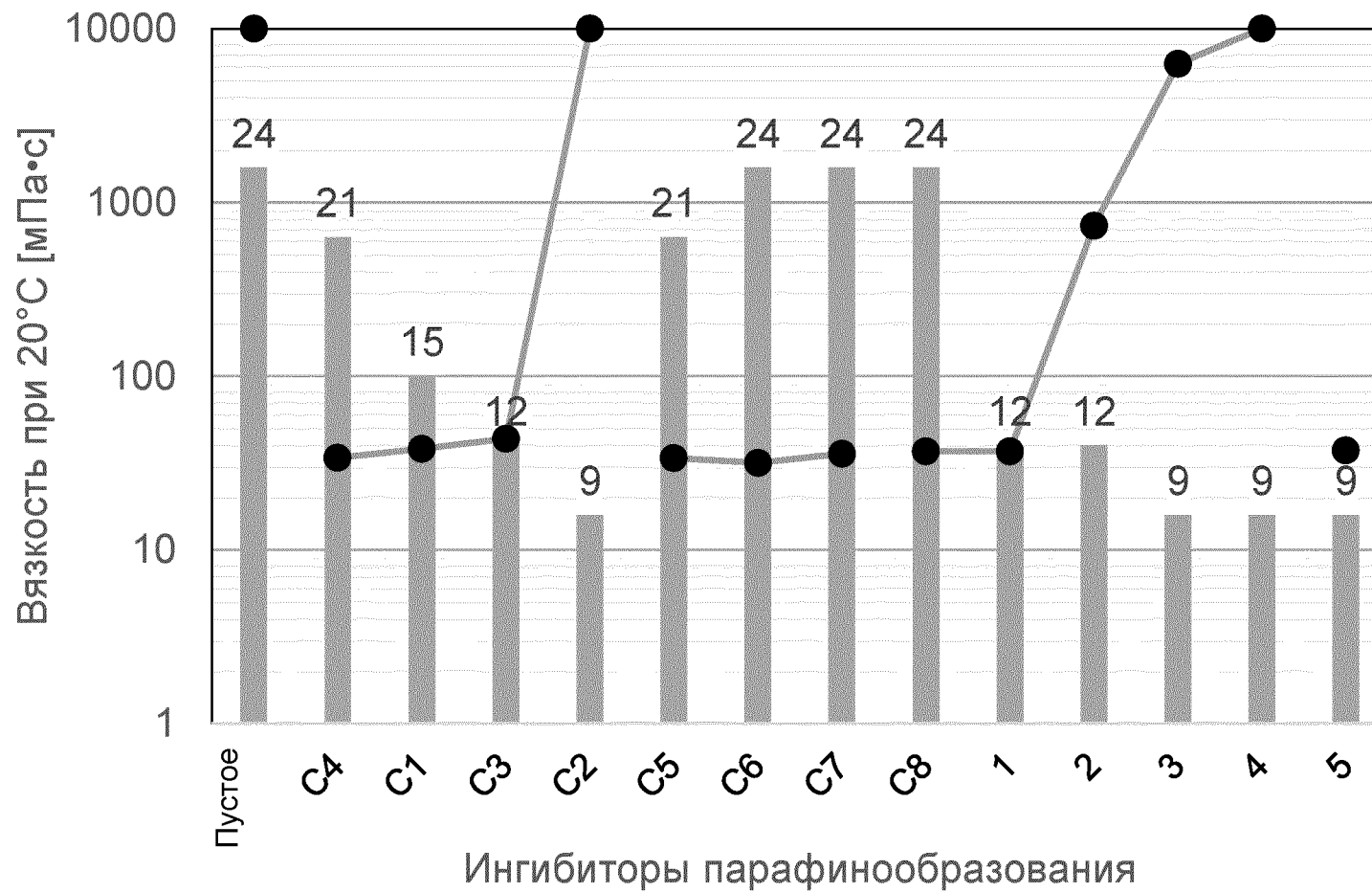
- углеводород или смесь различных углеводородов с температурой кипения, по меньшей мере, 100°C, и
- гидрофобно модифицированный, сверхразветвленный сложный полиэфир по любому из пп. 1 - 9.

14. Применение по пп. 12 или 13, причем количество гидрофобно модифицированных, сверхразветвленных сложных полиэфиров составляет от 50 до 3000 ч./млн., из расчета на неочищенную нефть.

15. Применение гидрофобно модифицированного, сверхразветвленного сложного полиэфира по любому из пп. 1 - 8 в качестве ингибитора отложения парафинов для неочищенной нефти путем добавления, по меньшей мере, гидрофобно модифицированного, сверхразветвленного сложного полиэфира по пп. 1 - 8 к неочищенной нефти.



Фиг. 1 Схематическое изображение сверхразветвленного полимера



Фигура 2: Температура застывания в масле Ландау (1000 ч./млн полимера) (график в виде столбцов) и соответствующие вязкости растворов 50% полимера в Solvesso® 150 ND при 20°C (точки)