

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491204** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.07.10

(51) Int. Cl. *C09K 8/524* (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)
C09K 8/528 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.11.10

(54) **ДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА, ПРИМЕНИМЫЕ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК, ПОНИЖАЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ, ОБЛАДАЮЩИХ УЛУЧШЕННЫМИ РАБОЧИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ**

(31) **21208234.1**

(32) **2021.11.15**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/081432**

(87) **WO 2023/083941 2023.05.19**

(71) Заявитель:

ЭВОНИК ОПЕРЕЙШНС ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:

**Сирак София (US), Боргер Алиса,
Мойрер Ямин, Майстер Клаудия,
Моснье Гаэль, Ригер Йоханнес,
Бервинг Инес, Винклер Мари-
Кристин (DE)**

(74) Представитель:

**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,
Кузнецова Т.В. (RU)**

(57) В заявке описаны новые полимерные дисперсии на основе этиленвинилацетата, обладающие увеличенной стабильностью по сравнению с современными дисперсиями, и способ их получения. В заявке также описан способ подавления образования парафиновых отложений и уменьшения температуры потери текучести, вязкости и предела текучести сырой нефти, проводимый путем обработки сырой нефти этими стабильными полимерными дисперсиями на основе этиленвинилацетата.

A1

202491204

202491204

A1

ДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА, ПРИМЕНИМЫЕ В
КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК, ПОНИЖАЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ,
5 ОБЛАДАЮЩИХ УЛУЧШЕННЫМИ РАБОЧИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И
СТАБИЛЬНОСТЬЮ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к новым полимерным дисперсиям на
10 основе этиленвинилацетата, обладающим увеличенной стабильностью по
сравнению с современными дисперсиями, и к способу их получения. Настоящее
изобретение также относится к способу подавления образования парафиновых
отложений и уменьшения температуры потери текучести, вязкости и предела
текучести сырой нефти, проводимый путем обработки сырой нефти этими
15 стабильными полимерными дисперсиями на основе этиленвинилацетата.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Сырая нефть может содержать разные количества парафинов, количество
которых зависит от географического происхождения сырой нефти. При высоких
температурах, преобладающих в нефтяных скважинах, парафины являются
20 жидкими и растворены в нефти. Однако при добыче, транспортировке и
последующей обработке нефти температура понижается, это приводит к
кристаллизации парафинов. Это приводит к повышению вязкости сырой нефти и
отложению парафина в трубопроводах, это делает транспортировку и хранение
сырой нефти более затруднительными и дорогостоящими. Кроме того,
25 кристаллы парафина могут засорять технологическое оборудование, такое как
фильтры и трубопроводы, это увеличивает расходы на обслуживание.
Количество парафина и других компонентов, содержащихся в сырой нефти,
также оказывают влияние на температуру потери текучести сырой нефти или
самую низкую температуру, при которой сырая нефть все еще течет. Если сырая
30 нефть обладает температурой потери текучести, превышающей стандартные
температуры проведения обработки и хранения, то сырую нефть чрезвычайно
затруднительно обрабатывать и транспортировать, поскольку сырая нефть может
затвердеть.

Поэтому необходимо модифицирование кристаллизации парафинов, содержащихся в сырой нефти, таким образом, что парафины, содержащиеся в сырой нефти, не препятствуют транспортировке, обработке и хранению сырой нефти. Известно, что полимерные добавки могут оказывать влияние на кристаллизацию парафина. Такие добавки также называются ингибиторами образования парафиновых отложений или присадками, понижающими температуру застывания.

Присадки, понижающие температуру застывания (ПТЗ), предназначены для модификации кристаллизации парафина таким образом, что понижается самая низкая температура, при которой нефть все еще может течь или литься, т. е. они понижают температуру потери текучести сырой нефти. Присадки, понижающие температуру застывания, основанные на полиалкил(мет)акрилатах, сополимерах диалкилмалеиновой кислоты, а также сополимерах этиленвинилацетата (ЭВА), являются хорошо известными. Полимеры на основе ЭВА являются общепринятыми в нефтяной и газовой промышленности, однако с ними затруднительно обращаться, поскольку они обычно являются твердыми и их необходимо разбавлять растворителями, такими как толуол или ксилол, до обеспечения чрезвычайно низких концентраций, находящихся в диапазоне 5-15%.

Для увеличения концентрации активного полимера и облегчения обращения с продуктами на основе ЭВА можно получить дисперсии, которые представляют собой жидкий продукт, обладающий низкой вязкостью. Однако основным недостатком этих дисперсий является то, что стабильность во времени может являться неудовлетворительной. Эти продукты обычно не используют сразу и их необходимо транспортировать к месту конечного использования, поэтому чрезвычайно важным является длительный срок годности продукта. Если эти дисперсии становятся нестабильными, то попытки проведения повторной обработки продукта в месте впрыскивания добавки являются чрезвычайно затруднительными и дорогостоящими. Если дисперсия становится слишком нестабильной, то вещество даже может стать непригодным и его необходимо выбросить. Кроме того, нестабильные дисперсии, в которых происходит разделение фаз или выпадение твердого вещества в осадок, могут засорить стандартное оборудование для впрыскивания добавки.

В DE 3905681A1 описана смесь обладающих более высокой и более низкой молекулярной массой привитых полимеров, состоящих из компонента-основы - ЭВА, на который прививают алкилакрилаты, обладающие C₁₈-C₂₂-алкильной цепью. Комбинацию двух разных прививок сопоставляют со смесью привитых полимеров и полиалкилакрилата. Эти смеси полимеров не являются дисперсиями или эмульсиями, с ними затруднительно обращаться и их необходимо разбавлять растворителем.

В US 2017/0029732A1 раскрыты композиции сополимеров этиленвинилацетата, предназначенные для применения в качестве ПТЗ для сырой нефти. Эта композиция включает ЭВА по меньшей мере двух разных типов, где содержания винилацетата в этих ЭВА двух типов отличаются по меньшей мере на 5 мас.%. ЭВА растворяют в растворителе при чрезвычайно низкой концентрации, равной 1-10 мас.%.

В US 20170009067A1 описан способ получения присадок, понижающих температуру застывания, предназначенных для сырой нефти. ПТЗ получают путем свободнорадикальной полимеризации алкилметакрилатов в присутствии полимеров этиленвинилацетата. Полимеры растворяют в органическом растворителе.

В US 4906682 описан способ получения дисперсий на основе сополимеров ЭВА в двух органических растворителях. Дисперсии стабилизируют с помощью привитого полимера на основе алкилметакрилата. Описано, что эмульсии являются стабильными при комнатной температуре в течение 6 месяцев, это является сравнительно небольшим периодом времени при чрезвычайно стабильном температурном режиме. Такая стабильность не является подходящей для крупномасштабного производства, включающего транспортировку и хранение в областях, где температура изменяется в широком диапазоне.

Поэтому сохраняется необходимость получения стабильной дисперсии на основе этиленвинилацетата, обладающей превосходной длительной стабильностью и улучшенными характеристиками присадки, понижающей температуру застывания.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

После проведения тщательного исследования авторы настоящего изобретения неожиданно установили, что с помощью дисперсии на основе ЭВА,

соответствующей пункту 1 формулы изобретения, решена описанная выше техническая задача, поскольку она обеспечивает обладающую улучшенными рабочими характеристиками присадку, понижающую температуру застывания, представляющую собой более стабильный продукт, чем современные продукты.

5 Поэтому первым объектом настоящего изобретения является дисперсия на основе ЭВА, соответствующая пункту 1 формулы изобретения и его зависимым пунктам.

Вторым объектом настоящего изобретения является способ получения дисперсий на основе ЭВА, предлагаемых в настоящем изобретении.

10 Третьим объектом настоящего изобретения является способ подавления образования парафиновых отложений и уменьшения температуры потери текучести, вязкости и предела текучести сырой нефти, проводимый путем добавления дисперсии, определенной в настоящем изобретении, к сырой нефти с получением композиции сырой нефти.

15 Четвертым объектом настоящего изобретения является композиция сырой нефти, содержащая сырую нефть и дисперсию на основе ЭВА, определенную в настоящем изобретении.

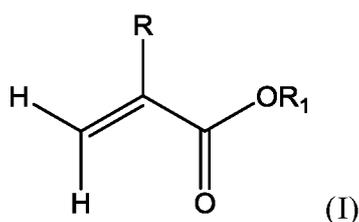
ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Дисперсия на основе ЭВА, предлагаемая в настоящем изобретении

20 Таким образом, настоящее изобретение относится к дисперсии, содержащей А) по меньшей мере один привитой сополимер А), где привитой сополимер А) является получаемым путем прививки на сополимер на основе этилена, обладающий среднемассовой молекулярной массой, равной от 2000 до 150000 г/моль, и состоящий из от 60 до 70 мас.% этилена и от 30 до 25 40 мас.% винилацетата в пересчете на полную массу сополимера на основе этилена,

композиции, содержащей следующие мономеры а):

а1) алкил(мет)акрилаты общей формулы (I),



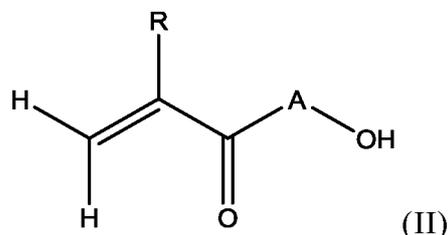
30 в которой

R обозначает H или CH₃ и

R₁ обозначает линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную алкильную группу, содержащую от 1 до 30 атомов углерода,

и

5 а2) сложные гидроксиэфиры общей формулы (II),



в которой

R обозначает H или CH₃ и

10 A обозначает разветвленную или неразветвленную основанную на атомах углерода алифатическую C₁-C₄-группу,
B) по меньшей мере один сополимер B) на основе этилена, получаемый путем полимеризации композиции мономеров, состоящей из
b1) от 55 до 85 мас.% этилена, и
b2) от 15 до 45 мас.% винилацетата в пересчете на полную массу сополимера B)
15 на основе этилена,
и
C) среду-носитель.

Авторы настоящего изобретения установили, что особая комбинация привитого сополимера A) на основе ЭВА, который содержит более 30 мас.%
20 винилацетата и обладает среднемассовой молекулярной массой, равной от 20000 до 150000 г/моль, и сополимера B) этилен-винилацетат обеспечивает получение чрезвычайно стабильных дисперсий, содержащих ЭВА. В действительности, авторы настоящего изобретения обнаружили, что значение Dv50 капелек в дисперсиях, предлагаемых в настоящем изобретении, равно менее 8 мкм, это
25 значение является существенно более низким, чем значение Dv50 капелек в современных дисперсиях на основе ЭВА. Поскольку капельки дисперсия являются более мелкими, дисперсии, предлагаемые в настоящем изобретении, представляют собой намного более стабильные продукты по сравнению с современными продуктами и при этом все же сохраняют превосходные рабочие
30 характеристиками присадки, понижающей температуру застывания.

Предпочтительно, если дисперсии на основе ЭВА, предлагаемые в настоящем изобретении, после смешивания всех компонентов обладают определенным с помощью микроскопа значением $Dv50$ капелек, равным менее 8 мкм, предпочтительно менее 6 мкм. В настоящем изобретении значение $Dv50$ капелек в дисперсии определяют с помощью прибора Malvern Morphologi G3. Количество частиц и значения $Dv50$ рассчитывают с помощью программного обеспечения для анализа изображения Morphologi и с использованием радиуса для анализа, равного 2,5 мм. Значение $Dv50$ соответствует максимальному диаметру частиц, такому что 50% объема частиц образца обладают меньшим диаметром, он также известен, как объемный медианный размер частиц.

В соответствии с настоящим изобретением дисперсии являются гетерогенными системами и дисперсия также может называться эмульсией или суспензией.

Предпочтительно, если дисперсия, предлагаемая в настоящем изобретении, содержит от 5 до 20 мас.% компонента А), от 10 до 40 мас.% компонента В) и от 40 до 85 мас.% компонента С) в пересчете на полную массу дисперсии. Более предпочтительно, если дисперсия на основе ЭВА содержит от 5 до 15 мас.% компонента А), от 20 до 40 мас.% компонента В) и от 45 до 75 мас.% компонента С) в пересчете на полную массу дисперсии. Наиболее предпочтительно, если дисперсия на основе ЭВА содержит от 5 до 10 мас.% компонента А), от 25 до 35 мас.% компонента В) и от 55 до 70 мас.% компонента С) в пересчете на полную массу дисперсии.

Предпочтительно, если количества соединений А), В) и С) в сумме составляют от 95 до 100 мас.% в пересчете на полную массу дисперсии.

В настоящем изобретении среднемассовые молекулярные массы (M_w) полимеров определяют с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием калибровочных стандартов полиметилметакрилата и с использованием следующих условий проведения измерения

Элюент: тетрагидрофуран (ТГФ)

Рабочая температура: 35°C

Колонки: набор колонок состоит из одной форколонки PSS SDV 8×50 мм, двух колонок PSS-SDV LinL 8×300 мм, двух колонок PSS-SDV 100Å 8×300 мм, все колонки выпускаются фирмой PSS, Mainz, Germany, и все обладают средним

размером частиц, равным 10 мкм, и последней колонки KF-800D 8×100 мм (выпускается фирмой Shodex)

Скорость потока: 1 мл/мин

Инжектируемый объем: 100 мл

5 Прибор: Agilent, включающий автоматический пробоотборник Series 1260, насос Series 1100 и печь для колонки

Устройство детектирования: детектор по показателю преломления Series 1100, выпускающийся фирмой Agilent

Привитые сополимеры А) на основе ЭВА

10 Привитой сополимер А), предлагаемый в настоящем изобретении, является получаемым путем прививки мономеров а), включающих алкил(мет)акрилаты а1) общей формулы (I) и сложные гидроксиэфиры а2) общей формулы (II), на сополимер на основе этилена, обладающий среднемолекулярной массой, равной от 20000 до 150000 г/моль, и состоящий из от 60 до 70 мас.% этилена и от 30 до 40 мас.% соединения, выбранного из группы, включающей
15 винилацетат, в пересчете на полную массу сополимера на основе этилена. Более предпочтительно, если сополимер на основе этилена обладает среднемолекулярной массой, равной от 20000 до 150000 г/моль, и состоит из от 60 до 67 мас.% этилена и от 33 до 40 мас.% винилацетата в пересчете на полную массу
20 сополимера на основе этилена.

Сополимер на основе этилена, который соответствует компоненту-основе привитых сополимеров А), предлагаемых в настоящем изобретении, на который прививают мономеры а), обладает среднемолекулярной массой (M_w), равной от 20000 до 150000 г/моль, предпочтительно от 45000 до 150000 г/моль,
25 более предпочтительно от 60000 до 150000 г/моль, еще более предпочтительно от 70000 до 150000 г/моль.

Предпочтительно, если индекс полидисперсности (ИПД) привитых сополимеров А) на основе ЭВА, предлагаемых в настоящем изобретении, находится в диапазоне от 1 до 10,0, более предпочтительно от 1,1 до 7, еще
30 более предпочтительно от 1,1 до 5. Индекс полидисперсности определен, как отношение среднемолекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе (M_w/M_n).

Мономеры а) для привитых сополимеров А) на основе ЭВА включают по меньшей мере алкил(мет)акрилаты а1) общей формулы (I) и сложные гидроксиэфиры а2) общей формулы (II).

5 Привитые сополимеры А) на основе ЭВА, предлагаемые в настоящем изобретении, являются привитыми полимерами. Предпочтительно, если отношение массы компонента-основы для прививки на основе ЭВА к массе привитого слоя на основе (мет)акрилата находится в диапазоне от 1:1 до 1:9, еще более предпочтительно от 1:2 до 1:6. Другими словами, в привитом сополимере А) отношение массы мономеров а), привитых на сополимер на основе этилена, к 10 массе сополимера на основе этилена находится в диапазоне от 1:1 до 9:1, еще более предпочтительно от 2:1 до 6:1.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения мономеры а) включают от 60 до 99 мас.% мономеров а1) и от 1 до 40 мас.% мономеров а2), более предпочтительно от 65 до 85 мас.% мономеров а1) и от 15 до 35 мас.% мономеров а2) в пересчете на полную массу мономеров а).

Предпочтительно, если количества мономеров а1) и а2) в сумме составляют 100 мас.% в пересчете на полное количество мономеров а).

Мономеры а1)

Алкил(мет)акрилаты а1) соответствуют C₁-C₃₀-алкил(мет)акрилатам, 20 предпочтительно C₁-C₆-алкил(мет)акрилатам, C₇-C₁₂-алкил(мет)акрилатам или их смеси.

Термин "C₁-C₃₀-алкил(мет)акрилаты" означает эфиры (мет)акриловой кислоты и обладающих линейной или разветвленной цепью спиртов, содержащих от 1 до 30 атомов углерода. Термин включает отдельные 25 (мет)акриловые эфиры, образованные со спиртом, обладающим определенной длиной цепи, а также смеси (мет)акриловых эфиров, образованных со спиртами, обладающими разными длинами цепей. Аналогичным образом, термин "C₁-C₆-алкил(мет)акрилаты" или "C₇-C₃₀-алкил(мет)акрилаты" означает эфиры (мет)акриловой кислоты и обладающих линейной или разветвленной цепью 30 спиртов, содержащих от 1 до 6 атомов углерода или от 7 до 30 атомов углерода соответственно. Термин включает отдельные (мет)акриловые эфиры, образованные со спиртом, обладающим определенной длиной цепи, а также

смеси (мет)акриловых эфиров, образованных со спиртами, обладающими разными длинами цепей.

5 Примерами C₁-C₆-алкил(мет)акрилатных мономеров, где линейная или разветвленная алкильная группа содержит от 1 до 6 атомов углерода, являются метилметакрилат (ММА), метил- и этилакрилат, пропилметакрилат, бутилметакрилат (БМА) и бутилакрилат (БА), изобутилметакрилат (ИБМА), гексил- и циклогексилметакрилат, циклогексилакрилат или их смесь. Наиболее предпочтительным C₁-C₆-алкил(мет)акрилатным мономером является метилметакрилат, бутилметакрилат или их смесь.

10 В соответствии с настоящим изобретением C₇-C₃₀-алкил(мет)акрилатные мономеры могут быть независимо выбраны из группы, состоящей из следующих: 2-этилгексил(мет)акрилат, гептил(мет)акрилат, 2-трет-бутилгептил(мет)акрилат, н-октил(мет)акрилат и 3-изопропилгептил(мет)акрилат, нонил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат, ундецил(мет)акрилат, 5-метилундецил(мет)акрилат, н-додецил(мет)акрилат, 2-метилдодецил(мет)акрилат, тридецил(мет)акрилат, 5-метилтридецил(мет)акрилат, н-тетрадецил(мет)акрилат, пентадецил(мет)акрилат, олеил(мет)акрилат, циклоалкил(мет)акрилаты, циклогексил(мет)акрилат, содержащий заместитель в кольце, трет-бутилциклогексил(мет)акрилат, триметилциклогексил(мет)акрилат, борнил(мет)акрилат и изоборнил(мет)акрилат. Особенно предпочтительными C₇-C₃₀-алкил(мет)акрилатами являются (мет)акриловые эфиры, образованные со смесью линейных C₇-C₁₂-спиртов (C₇-C₁₂-алкил(мет)акрилат). Наиболее предпочтительным C₇-C₁₂-алкил(мет)акрилатом является 2-метилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат или их смесь.

25 В предпочтительном варианте осуществления алкил(мет)акрилаты a1) выбраны из числа следующих: метилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат или их смесь.

30 В другом предпочтительном варианте осуществления алкил(мет)акрилаты a1) представляют собой от 0 до 20 мас.% C₁-C₆-алкил(мет)акрилатов и от 80 до 100 мас.% C₇-C₃₀-алкил(мет)акрилатов в пересчете на полную массу алкил(мет)акрилатов a1). Более предпочтительно, если алкил(мет)акрилаты a1) представляют собой от 0 до 20 мас.% C₁-C₆-алкил(мет)акрилаты и от 80 до 100

мас.% С₇-С₁₂-алкил(мет)акрилатов в пересчете на полную массу алкил(мет)акрилатов а1). Еще более предпочтительно, если алкил(мет)акрилаты а1) представляют собой от 0 до 20 мас.% метилметакрилата, бутилметакрилата или их смеси и от 80 до 100 мас.% 2-этилгексил(мет)акрилата, децил(мет)акрилата, изодецил(мет)акрилата или их смеси, более предпочтительно изодецил(мет)акрилата, в пересчете на полную массу алкил(мет)акрилатов а1). Наиболее предпочтительным алкил(мет)акрилатом а1) является изодецил(мет)акрилат.

Мономеры а2)

В настоящем изобретении мономеры а2) представляют собой сложные гидроксиэфиры общей формулы (II), которые соответствуют гидроксиалкил(мет)акрилатным мономерам, в которых замещенная алкильная группа является разветвленная или неразветвленная основанная на атомах углерода С₂-С₆-алкильная группа. Из числа гидроксиалкил(мет)акрилатных мономеров а2) подходящими для использования в настоящем изобретении являются 2-гидроксиэтилакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 2-гидроксипропилакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат, 1-метил-2-гидроксиэтилакрилат, 1-метил-2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксибутилакрилат и 2-гидроксибутилметакрилат. Предпочтительными гидроксиалкил(мет)акрилатными мономерами а2) являются 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 1-метил-2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат или их смесь. Наиболее предпочтительным гидроксиалкил(мет)акрилатом а2) является 2-гидроксиэтилметакрилат.

В другом предпочтительном варианте осуществления мономеры а) состоят из от 60 до 99 мас.% мономеров а1) и от 1 до 40 мас.% мономеров а2), более предпочтительно от 65 до 85 мас.% мономеров а1) и от 15 до 35 мас.% мономеров а2) в пересчете на полную массу мономеров а), где алкил(мет)акрилаты а1) представляют собой от 0 до 20 мас.% метилметакрилата, бутилметакрилат или их смеси, и от 80 до 100 мас.% 2-этилгексил(мет)акрилата, децил(мет)акрилата, изодецил(мет)акрилата или их смеси, более предпочтительно изодецил(мет)акрилата, в пересчете на полную массу алкил(мет)акрилатов а1), и где алкил(мет)акрилаты а2) выбраны из группы, состоящей из следующих: 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), 1-метил-2-

гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат или их смесь, более предпочтительным является 2-гидроксиэтилметакрилат.

Другие мономеры а)

В другом особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения мономеры а) для привитого сополимера А) на основе ЭВА в дополнение к мономерам а1) и а2) могут дополнительно включать дополнительные мономеры а3),.

Подходящие мономеры а3) включают аминоалкил(мет)акрилаты и аминоалкил(мет)акриламиды, нитрилы (мет)акриловой кислоты и другие азотсодержащие (мет)акрилаты, арил(мет)акрилаты, карбонилсодержащие (мет)акрилаты, (мет)акрилаты простых эфиров спиртов, (мет)акрилаты галогенированных спиртов, оксиранил(мет)акрилат, фосфор-, бор- и/или кремнийсодержащие (мет)акрилаты, серусодержащие (мет)акрилаты, гетероциклические (мет)акрилаты, малеиновую кислоту и производные малеиновой кислоты, фумаровую кислоту и производные фумаровой кислоты, такие как, например, сложные моно- и диэфиры фумаровой кислоты, винилгалогениды, сложные виниловые эфиры, виниловые мономеры, содержащие ароматические группы, гетероциклические виниловые соединения, простые виниловые и изопрениловые эфиры, метакриловую кислоту и акриловую кислоту.

Предпочтительно, если количество мономеров а1), а2) и а3) в сумме составляют 100 мас.% в пересчете на полное количество мономеров а).

Сополимер В) этилен-винилацетат

Сополимер В) на основе этилена, содержащийся в дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении, является получаемым путем полимеризации композиции мономеров, состоящей из б1) от 55 до 85 мас.% этилена, и б2) от 15 до 45 мас.% винилацетата, в пересчете на полную массу композиции мономеров, используемой для получения сополимера В) на основе этилена.

Для множества случаев применения и целей структура сополимеров этилен-винилацетат не является критически важной. Соответственно, содержащие сложный эфир полимеры могут являться статистическими сополимерами,

градиентными сополимерами, блок-сополимерами и/или привитыми сополимерами, более предпочтительно, если они являются статистическими сополимерами.

5 Если не указано иное, массовые количества мономеров b) в композиции мономеров, содержащей по меньшей мере один сополимер B) на основе этилена, указаны в пересчете на полное количество используемых мономеров b), а именно, в пересчете на полное количество композиции мономеров, используемой для получения сополимера B) на основе этилена.

10 Предпочтительно, если сополимеры B) на основе этилена, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают среднемассовой молекулярной массой (M_w), равной от 20000 до 1000000 г/моль, предпочтительно от 45000 до 500000 г/моль, более предпочтительно от 60000 до 300000 г/моль, еще более предпочтительно от 70000 до 200000 г/моль.

Среда-носитель C)

15 Растворители, которые в соответствии с настоящим изобретением можно использовать в качестве среды-носителя C), должны являться инертными и подходящими для предполагаемого использования сырой нефти. Среды-носители, который соответствуют этим требованиям, являются, например, сложные эфиры, высшие спирты или простые эфиры многоатомных спиртов или
20 их смесь. Обычно молекулы сложных эфиров и спиртов, подходящих для использования в качестве среды-носителя, могут содержать в одной молекуле более 4 атомов углерода.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения средой-носителем C) является смесь изодеканола и диэтиленгликоля,
25 предпочтительно смесь, содержащая от 55 до 75 мас.% изодеканола и от 25 до 45 мас.% диэтиленгликоля в пересчете на полную массу среды-носителя C).

Другие добавки D)

30 Предпочтительно, если дисперсия, предлагаемая в настоящем изобретении, может включать дополнительные добавки, включая ингибиторы образования отложений, ингибиторы коррозии, поглотители кислорода, биоциды, разрушители эмульсии, противовспенивающие агенты, антифрикционные присадки, ингибиторы образования гидратов, средства для диспергирования

парафина, присадки, понижающие температуру застывания, регуляторы образования асфальто-смолистых отложений или их смесь.

Предпочтительно, если количество соединений А), В), С) и D) в сумме составляют от 95 до 100 мас.%, предпочтительно в сумме составляют 100 мас.% в пересчете на полную массу дисперсии.

Способ получения дисперсии на основе ЭВА, предлагаемой в настоящем изобретении

Другим объектом настоящего изобретения является способ получения дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении, определенной в настоящем изобретении, где способ включает следующие стадии:

- i) получение привитого сополимера А),
- ii) получение сополимера В) на основе этилена,
- iii) смешивание привитого сополимера А) с сополимером В) на основе этилена в среде-носителе С).

Предпочтительно, если на стадии i) указанного выше способа привитой полимер А) получают путем свободнорадикальной полимеризации. Стандартные методики свободнорадикальной полимеризации описаны, в частности, в публикации Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition.

Для этой цели обычно используют инициатор полимеризации и необязательно реагент-переносчик цепи.

Полимеризацию можно провести при стандартном давлении, пониженном давлении или повышенном давлении. Температура проведения полимеризации также не является критически важной. Однако предпочтительно, если она находится в диапазоне от -20 до 200°C, более предпочтительно от 50 до 150°C и еще более предпочтительно от 80 до 130°C.

Стадию полимеризации можно провести при растворении в среде-носителе или без такого растворения. Если проводят растворение, то количество композиции мономеров, а именно, всего количества мономеров, предпочтительно равно от 20 до 90 мас.%, более предпочтительно от 40 до 80 мас.%, наиболее предпочтительно от 50 до 70 мас.% в пересчете на полную массу реакционной смеси.

Предпочтительно, если среда-носитель, используемая для растворения смеси мономеров, является такой же, как среда-носитель С), содержащаяся в

дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении. Более предпочтительно, если средой-носителем является смесь изодеканола и диэтиленгликоля.

Наиболее предпочтительно, если средой-носителем является смесь, содержащая от 55 до 75 мас.% изодеканола и от 25 до 45 мас.% диэтиленгликоля в пересчете на полную массу среды-носителя.

Предпочтительно, если полимеризацию проводят в присутствии радикального инициатора.

Подходящими радикальными инициаторами являются, например, азоинициаторы, такие как азобис-изобутиронитрил (АИБН), 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) (АМБН) и 1,1-азобисциклогексанкарбонитрил, и пероксисоединения, такие как пероксид метилэтилкетона, пероксид ацетилацетона, дилаурилпероксид, трет-бутилпер-2-этилгексаноат, пероксид кетона, трет-бутилпероктоат, пероксид метилизобутилкетона, пероксид циклогексанона, дибензоилпероксид, трет-бутилпероксибензоат, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, 2,5-бис(2-этилгексаноилперокси)-2,5-диметилгексан, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, трет-бутилперокси-3,5,5-триметилгексаноат, дикумилпероксид, 1,1-бис(трет-бутилперокси)циклогексан, 1,1-бис(трет-бутилперокси)-3,3,5-триметилциклогексан, кумилгидропероксид, трет-бутилгидропероксид и бис(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбонат.

Предпочтительно, если радикальный инициатор выбран из группы, состоящей из следующих: 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), 2,2-бис(трет-бутилперокси)бутан, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, 1,1-ди-трет-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексан, трет-бутилпероксибензоат и трет-бутилперокси-3,5,5-триметилгексаноат. Особенно предпочтительными инициаторами являются трет-бутилперокси-2-этилгексаноат и 2,2-бис(трет-бутилперокси)бутан.

Предпочтительно, если полное количество инициатора равно от 0,01 до 5 мас.%, более предпочтительно от 0,02 до 3 мас.%, наиболее предпочтительно от 0,05 до 2 мас.% в пересчете на полную массу смеси мономеров.

Полное количество радикального инициатора можно добавить одной порцией или радикальный инициатор можно добавлять несколькими порциями в ходе проведения реакции полимеризации. Предпочтительно, если радикальный инициатор добавляют несколькими порциями. Так, например, часть

радикального инициатора можно добавить для инициирования радикальной полимеризации и вторую часть радикального инициатора можно добавить через 0,5-3,5 ч после добавления начального количества.

5 Стадия полимеризации необязательно также может включать добавление реагента-переносчика цепи. Подходящими реагентами-переносчиками цепи, в особенности, являются растворимые в масле меркаптаны, например, *n*-додецилмеркаптан или 2-меркаптоэтанол, или другие реагенты-переносчики цепи, относящиеся к классу терпенов, например, терпинолен.

10 Также можно разделить композицию мономеров на начальную часть и вторую часть и добавить часть радикального инициатора только к начальной части для запуска в ней реакции полимеризации. Затем вторую часть радикального инициатора добавляют ко второй части композиции мономеров, которую затем добавляют к смеси, в которой протекает реакция полимеризации, в течение 0,5-5 ч, предпочтительно в течение 1,5-4 ч. После добавления второй
15 части смеси мономеров к смеси, в которой протекает реакция полимеризации, можно добавить третью часть радикального инициатора, как это описано выше.

Предпочтительно, если полное время проведения радикальной полимеризации равно от 2 до 10 ч, более предпочтительно от 3 до 9 ч.

20 На стадии ii) сополимеры В) этилен-винилацетат, использующиеся в соответствии с настоящим изобретением, также можно получить по методике свободнорадикальной полимеризации, описанной выше. Предпочтительно, если сополимеры этилен-винилацетат можно получить по методике, описанной в EP 406684 A, который для задач настоящего раскрытия явным образом включен в качестве ссылки.

25 Стадия iii) определенного выше способа получения дисперсии на основе ЭВА, предлагаемой в настоящем изобретении, соответствует смешиванию привитого полимера А) с сополимером В) на основе этилена в среде-носителе С).

30 Предпочтительно, если стадию iii) проводят при температуре, равной от 20 до 120°C, более предпочтительно от 40 до 100°C.

Способ подавления образования парафиновых отложений и уменьшения температуры потери текучести сырой нефти, предлагаемый в настоящем изобретении

Другим объектом настоящего изобретения является способ подавления образования парафиновых отложений и уменьшения температуры потери текучести, вязкости и предела текучести сырой нефти, проводимый путем добавления дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении, к сырой нефти с
5 получением композиции сырой нефти.

Путем добавления дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении, к сырой нефти можно уменьшить предел текучести указанной сырой нефти. Предел текучести соответствует напряжению, ниже которого не наблюдается течение парафинистой сырой нефти.

10 Предпочтительно, если способ применяют для уменьшения температуры потери текучести сырой нефти. В настоящем изобретении определение температуры потери текучести проводят в соответствии со стандартом ASTM D5853.

Композиция сырой нефти, предлагаемая в настоящем изобретении

15 Еще одним объектом настоящего изобретения является композиция сырой нефти, содержащая дисперсию, предлагаемую в настоящем изобретении, и сырую нефть.

20 Авторы настоящего изобретения успешно установили, что композиции сырой нефти, обработанные с помощью дисперсии на основе ЭВА, предлагаемой в настоящем изобретении, обладают превосходными характеристиками при низких температурах, как это показано ниже в экспериментальном разделе.

25 В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения количество дисперсии на основе ЭВА, предлагаемой в настоящем изобретении, в композиции сырой нефти составляет от 0,001 до 1 мас.% в пересчете на полную массу композиции сырой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Ниже в настоящем изобретении настоящее изобретение дополнительно подробно проиллюстрировано со ссылкой на примеры, предлагаемые в настоящем изобретении, и сравнительные примеры, без какого-либо
30 ограничения объема настоящего изобретения.

Аббревиатуры

C₁-АМА: C₁-алкилметакрилат (метилметакрилат; ММА)

C₄-АМА: C₄-алкилметакрилат (н-бутилметакрилат; БМА)

- C_{10} -АМА: C_{10} -алкилметакрилат (изодецилметакрилат)
- ЭВА 18-150: этиленвинилацетат, содержащий 18 мас.% винилацетата (ВА) и обладающий индексом текучести расплава, равным 150
- 5 ЭВА 28-025: этиленвинилацетат, содержащий 28 мас.% винилацетата (ВА) и обладающий индексом текучести расплава, равным 25
- ЭВА 33-025: этиленвинилацетат, содержащий 33 мас.% винилацетата (ВА) и обладающий индексом текучести расплава, равным 25
- ЭВА 40-028: этиленвинилацетат, содержащий 40 мас.% винилацетата (ВА) и обладающий индексом текучести расплава, равным 28
- 10 ЭВА 28-150: этиленвинилацетат, содержащий 28 мас.% винилацетата (ВА) и обладающий индексом текучести расплава, равным 150
- ЭВА 33-400: этиленвинилацетат, содержащий 33 мас.% винилацетата (ВА) и обладающий индексом текучести расплава, равным 400
- ГЭМА: 2-гидроксиэтилметакрилат
- 15 ИДМА: изодецилметакрилат
- M_n : среднечисловая молекулярная масса
- M_w : среднемассовая молекулярная масса
- ИПД: индекс полидисперсности, молекулярно-массовое распределение, рассчитанное, как M_w/M_n
- 20 Содержание ВА: содержание винилацетата
- Методики исследования
- Среднемассовые молекулярные массы полимера определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ), калибровку проводили с использованием стандартов поли(метилметакрилата), как это описано выше. В
- 25 качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ).
- Кинематические вязкости полимеров определяли при 40°C и 100°C в соответствии со стандартом ASTM D445 без внесения изменений.
- Количество частиц определяли с использованием прибора Malvern Morphologi G3. Количество частиц и значения $Dv50$ рассчитывали с помощью
- 30 программного обеспечения для анализа изображения Morphologi и с использованием радиуса для анализа, равного 2,5 мм. Значение $Dv50$ соответствует максимальному диаметру частиц, такому что 50% объема частиц

образца обладают меньшим диаметром, он также известен, как объемный медианный размер частиц.

Температуру потери текучести (ТПТ) дисперсий определяли в соответствии со стандартом ASTM D5853.

5 Полимеры этилен-винилацетат, указанные в приведенной ниже таблице 1, использовали для получения дисперсий примеров.

Таблица 1: Полимеры этилен-винилацетат

| Марка ЭВА | Содержание ВА [мас. %] | Индекс текучести расплава | M_w [кг/моль] | M_n [кг/моль] |
|------------|------------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|
| ЭВА 18-150 | 18 | 150 | 384 | 31,5 |
| ЭВА 28-025 | 28 | 25 | 193 | 44,5 |
| ЭВА 33-025 | 33 | 25 | 139 | 45,9 |
| ЭВА 40-028 | 40 | 28 | 124 | 41,1 |
| ЭВА 28-150 | 28 | 150 | 95 | 33,7 |
| ЭВА 33-400 | 33 | 400 | 79 | 27,3 |

10 Синтез дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении, (пример 1, предлагаемый в настоящем изобретении 1):

Полимер А1): привитой сополимер ЭВА-ПАМА (ПАМА - полиалкилметакрилат)

15 Первой стадией являлся синтез эмульгатора - привитого сополимера ЭВА-ПАМА. 10 г ЭВА 33-400 при 100°C растворяли в 50 г изодеканола. Раствор охлаждали до 90°C и к смеси добавляли 6,67 г смеси мономеров, содержащей 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и изодецилметакрилат (ИДМА) при отношении количеств, составляющем 1:3, и 0,21 г трет-бутилпер-2-этилгексаноата. Сразу после добавления к реакционной смеси в течение 210 мин добавляли 33,3 г такой же смеси мономеров, содержащей 0,33 г трет-бутилпер-2-этилгексаноата. Через 20 2 ч после завершения добавления в сосуд для проведения реакции добавляли 0,08 г трет-бутилпер-2-этилгексаноата и смесь перемешивали в течение 1 ч. После завершения реакции получали мутный вязкий раствор, обладающий концентрацией полимера, равной 50 мас. %.

Дисперсия, предлагаемая в настоящем изобретении

25 На второй стадии получали дисперсию. В сосуд для перемешивания добавляли 16,98 г полимера А1) - привитого сополимера ЭВА-ПАМА, смесь нагревали до 90°C и перемешивали при 200 об/мин. В сосуд для перемешивания

добавляли 31,2 г изодеканола и 21,4 г диэтиленгликоля, используемых в качестве среды-носителя С) или растворителя. В заключение в сосуд добавляли 30,4 г ЭВА 28-025 (полимер В) и перемешивали в течение 5 ч. Получали мутную белую стабильную дисперсию, обладающую содержанием твердых веществ, составляющим 38,8 мас.%.
5

Синтез дисперсий, предлагаемых в настоящем изобретении (примеры 2-7), и сравнительных дисперсий (сравнительные примеры С8-С16):

Эти дисперсии примеров получали таким же образом, как дисперсию примера 1, предлагаемую в настоящем изобретении, за исключением того, что состав реакционной смеси изменяли в соответствии с приведенной ниже таблицей 2.
10

Модельное масло А:

Модельное масло А получали путем смешивания 14% парафинового воска, выпускающегося фирмой Sigma Aldrich, температура плавления = 43-95°C, и базового масла ПАО-2 (ПАО - поли-альфа-олефин). Температура потери текучести этого модельного масла равна 31°C.
15

Модельное масло В:

Модельное масло В получали путем смешивания 14% парафинового воска, выпускающегося фирмой Sigma Aldrich, температура плавления = 43-95°C, и 7% парафинового воска, выпускающегося фирмой Sigma Aldrich, температура плавления >65°C, и базового масла ПАО-2. Температура потери текучести этого модельного масла равна 41°C.
20

Таблица 2: Дисперсии, предлагаемые в настоящем изобретении, и сравнительные дисперсии

| | | Дисперсия № | Примеры, предлагаемые в настоящем изобретении | | | | | | | Сравнительные примеры | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|---|------|------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | C8 | C9 | C10 | C11 | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 | | |
| Компоненты смеси | Привитой сополимер ЭВА-ПАМА | ИДМА [мас. %] | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | 5,1 | |
| | | ГЭМА [мас. %] | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | |
| | | ЭВА 18-150 [мас. %] | | | | | | | | | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | | | | |
| | | ЭВА 28-025 [мас. %] | | | | | | | | | | | | | | | 1,7 | | | |
| | | ЭВА 40-028 [мас. %] | | | | | | | 1,7 | | | | | | | | | | | |
| | | ЭВА 33-025 [мас. %] | | | | | | | | 1,7 | | | | | | | | | | |
| | | ЭВА 28-150 [мас. %] | | | | | | | | | | | | | | | | 1,7 | 1,7 | |
| | | ЭВА 33-400 [мас. %] | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | | | | | | | | | | | | | |
| | ЭВА | ЭВА 28-025 [мас. %] | 30,4 | | | | | | 30,4 | 30,4 | 30,4 | | | | | | 30,4 | 30,4 | | |
| | | ЭВА 33-025 [мас. %] | | | | 30,4 | 15,2 | | | | | 30,4 | 15,2 | | | | | | | |
| | | ЭВА 40-028 [мас. %] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | ЭВА 28-150 [мас. %] | | | 15,2 | | 15,2 | | | | | | 15,2 | 30,4 | | 15,2 | | | 30,4 | |
| | | ЭВА 33-400 [мас. %] | | 30,4 | 15,2 | | | | | | | | | 30,4 | 15,2 | | | | | |
| | Растворитель | ДЭГ** [мас. %] | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,4 | |
| | | Изодеканол [мас. %] | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | 39,7 | |
| | Показатель стабильности | | [баллы] | 260 | 220 | 200 | 210 | 220 | 240 | 200 | 80 | 60 | 80 | 0 | 0 | 0 | 100 | 180 | 140 | |
| Размер частиц, Dv50 | | [мкм] | 5,3 | 4,8 | 5,5 | 4,4 | 4,9 | 4,8 | 5,9 | 10,2 | 12,0 | >20 | >20 | >20 | >20 | 6,4 | 5,6 | 6,9 | | |
| Вязкость при 40°C | | [сСт] | 628 | 975 | 681 | НО* | 772 | 895 | 457 | 497 | НО | 539 | 462 | 838 | 596 | 417 | 548 | 541 | | |
| Вязкость при 100°C | | [сСт] | 715 | 456 | 411 | 2156 | 798 | 1309 | 387 | 551 | 1026 | 530 | 333 | 408 | 410 | 406 | 550 | 6,9 | | |

| | | Примеры, предлагаемые в настоящем изобретении | | | | | | | | Сравнительные примеры | | | | | | | |
|--|------|---|----|-----|----|----|----|----|----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Дисперсия № | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | C8 | C9 | C10 | C11 | C12 | C13 | C14 | C15 | C16 |
| Температура потери текучести модельного масла А [ТПТ необработанного масла = 31°C] | [°C] | 13 | 7 | -23 | 12 | 5 | 9 | 14 | 15 | 14 | НО | НО | НО | НО | 13 | 13 | 8 |
| ΔТПТ модельного масла А | [°C] | 18 | 24 | 54 | 19 | 26 | 22 | 17 | 16 | 17 | - | - | - | - | 18 | 18 | 23 |
| Температура потери текучести модельного масла В [ТПТ необработанного масла = 41°C] | [°C] | 40 | 28 | 40 | 31 | 31 | 32 | 32 | 40 | 42 | НО | НО | НО | НО | 40 | 39 | 40 |
| ΔТПТ модельного масла В | [°C] | 1 | 13 | 1 | 10 | 10 | 9 | 9 | 1 | -1 | - | - | - | - | 1 | 2 | 1 |

*НО означает "не определяли"

**ДЭГ означает диэтиленгликоль

Исследование образцов

Стабильность дисперсий исследовали с использованием методики ускоренного состаривания. Эту методику используют для моделирования

5 стабильности дисперсии в течение 12 месяцев при условиях хранения, которые наблюдаются во время международной транспортировки продукта, которые также включают повышенные температуры. Методику проводили путем отбора 100 мл образца дисперсии. Образец хранили в герметично закрытом флаконе при 60°C в течение 24 ч. Через 24 ч образцу давали охладиться до температуры

10 окружающей среды. После охлаждения образца до температуры окружающей среды флакон встряхивали до обеспечения однородности. 30 г Образца помещали в пробирку для центрифуги и центрифугировали при 30°C и при 3900 об/мин в течение 20 мин. Через 20 мин проводили оценку образца в соответствии с приведенной ниже таблицей 3. Затем образец центрифугировали

15 при 30°C и при 3900 об/мин в течение еще 40 мин. Повторно проводили оценку образца в соответствии с таблицей 3. Затем образец в последний раз помещали в центрифугу и центрифугировали при 30°C и при 3900 об/мин в течение 60 мин и еще раз проводили оценку в соответствии с таблицей 3. Значения, полученные при проведенном трех циклов исследования с использованием центрифуги,

20 складывали и получали конечный показатель стабильности образца. Продукты, характеризующиеся показателями стабильности, превышающими 220 баллов, считались чрезвычайно стабильными. Продукты, характеризующиеся показателями стабильности, превышающими 180 баллов, считались умеренно стабильными. Продукты, характеризующиеся показателями стабильности <180

25 баллов, считались нестабильными. Исследование стабильности прекращали, если после проведения первого цикла центрифугирования показатель стабильности продукта составлял менее 80 баллов (см. приведенную ниже таблицу 3).

Таблица 3: Оценочная таблица для расчета значений стабильности

| Баллы | Характеристика |
|-------|-------------------------------|
| 100 | отсутствие изменений |
| 90 | тонкая пленка на поверхности |
| 80 | толстая пленка на поверхности |
| 60 | течение через 1-2 с |
| 40 | течение через 2-5 с |

| Баллы | Характеристика |
|-------|----------------------|
| 20 | течение через 5-10 с |
| 0 | течение через 10 с |

Рабочие характеристики дисперсий примеров исследовали путем определения изменения температуры потери текучести модельных масел А и В после добавления 1000 част./млн продукта-дисперсии.

5 Обсуждение результатов

Все дисперсии примеров 1-7, предлагаемые в настоящем изобретении, характеризуются чрезвычайно хорошей стабильностью при показателях стабильности, равных 200 баллов или более. В отличие от этого, все дисперсии сравнительных примеров характеризуются низкими показателями стабильности, равными 180 баллов или менее.

Во всех сравнительных примерах С11-С13 для получения компонента продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА использовали ЭВА марки 18-150. Измеренная M_w ЭВА этой марки равна 384000 г/моль, это значение превышает предельное значение M_w , определенное в настоящем изобретении. При исследовании по методике ускоренного состаривания все три дисперсии сравнительных примеров являлись нестабильными и показатели стабильности составляли 0 баллов. Дальнейшее исследование не проводили. Дисперсию примера 3, предлагаемую в настоящем изобретении, можно сопоставить с дисперсией сравнительного примера 13. Продукты получали аналогичным образом, за исключением того, что изменяли тип ЭВА, используемого для получения компонента продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА. В случае дисперсии примера 3, предлагаемой в настоящем изобретении, для получения компонента продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА использовали марку ЭВА, который обладал M_w , равной 79000 г/моль. Дисперсия примера 3, предлагаемая в настоящем изобретении, является чрезвычайно стабильным и обладающим хорошими рабочими характеристиками продуктом.

В сравнительных примерах С11-С13 для получения компонента продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА использовали ЭВА марки 18-150. В соответствии с настоящим изобретением M_w ЭВА, используемого для получения компонента продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА, также является слишком высокой, M_w равна 384000 г/моль. В примерах С8-С10

проводили попытки диспергирования ЭВА марок, отличающихся от
используемых в примерах С11-С13. Дисперсии этих примеров С8-С10
обладают немного лучшей, но все же чрезвычайно плохой стабильностью при
показателях стабильности, равных 60-80 баллов. Эти продукты не будут
5 являться стабильными в течение длительного времени. В случае всех трех
продуктов значения размера частиц D_{v50} являются высокими, равными более 10
мкм.

Для трех нестабильных сравнительных продуктов С8-С10 также проводили
исследование температуры потери текучести и результаты сопоставляли с
10 результатами, полученными для чрезвычайно стабильных эквивалентных
продуктов. Установлено, что рабочие характеристики дисперсий примеров,
предлагаемых в настоящем изобретении, являются такими же, как в случае
нестабильных эквивалентных продуктов, или лучшими. Так, например,
дисперсию примера 1, предлагаемую в настоящем изобретении, и дисперсию
15 сравнительного примера 8 получали аналогичным образом с использованием
такого же состава, за исключением того, что для получения компонента
продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА использовали ЭВА разных марок.
В модельном масле В рабочие характеристики продуктов являются одинаковыми
и в модельном масле А рабочие характеристики продукта примера 1,
20 предлагаемого в настоящем изобретении, превосходят рабочие характеристики
продукта сравнительного примера 8. Это показывает, что дисперсии примеров,
предлагаемые в настоящем изобретении, обладают улучшенными
характеристиками и представляют собой существенно более стабильные
продукты. Аналогичным образом можно сопоставить продукт примера 4,
25 предлагаемый в настоящем изобретении, и продукт сравнительного примера 9.
Продукт примера, предлагаемый в настоящем изобретении, является намного
более стабильным и, кроме того, его рабочие характеристики превосходят
рабочие характеристики продукта сравнительного примера: в модельном масле
А на 2°C и в модельном масле В на 11°C.

30 В сравнительном примере С14 использовали марку ЭВА, для которой
измеренная M_w равна 193000 г/моль, это значение ниже, чем в случае
предыдущих примеров, однако оно все превышает верхнее предельное значение
диапазона M_w , определенного в настоящем изобретении. Продукт обладает

плохой стабильностью при показателе стабильности, равном лишь 100 баллов, и значением размера частиц $Dv50$, равным более 6 мкм.

В обоих сравнительных примерах С15 и С16 для получения компонента продукта - привитого сополимера ЭВА-ПАМА использовали марки ЭВА, 5 обладающего измеренной среднемассовой молекулярной массой, равной 139000 г/моль. Это значение M_w находится в границах диапазона M_w , соответствующего настоящему изобретению, однако содержание винилацетата составляет лишь 28 мас.%, это ниже необходимого количества винилацетата, составляющего более 30 мас.%. Полученные эмульсии обладают значениями размера частиц $Dv50$, 10 равными 5,6 мкм (пример С15) и 6,9 мкм (пример С16), эти значения $Dv50$ являются близкими к соответствующим дисперсии, предлагаемой в настоящем изобретении. Однако, при исследовании двух продуктов по методике ускоренного состаривания показано, что продукт примера С15 обладает низкой стабильностью при показателе стабильности, равном 180 баллов, и продукт 15 примера С16 обладает еще более худшей стабильностью при показателе стабильности, равном 140 баллов. Это показывает, что дисперсии сравнительных примеров не являются стабильными во времени, тогда как все дисперсии, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают чрезвычайно хорошей стабильностью при показателе стабильности, равном 2000 баллов или более.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

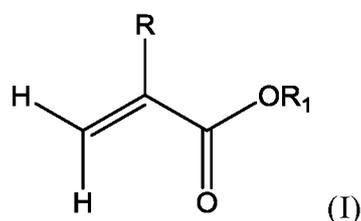
1. Дисперсия, содержащая следующие компоненты:

А) по меньшей мере один привитой сополимер А),

5 где привитой сополимер А) является получаемым путем прививки на сополимер на основе этилена, обладающий среднemasсовой молекулярной массой, равной от 2000 до 150000 г/моль, и состоящий из от 60 до 70 мас.% этилена и от 30 до 40 мас.% винилацетата в пересчете на полную массу сополимера на основе этилена,

10 композиции мономеров а), содержащей:

а1) алкил(мет)акрилаты общей формулы (I),



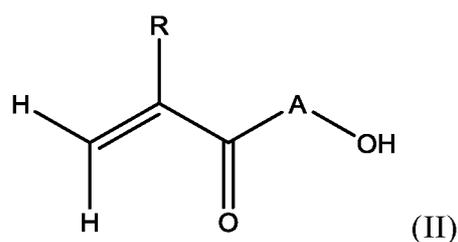
в которой

R обозначает H или CH₃ и

15 R₁ обозначает линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную алкильную группу, содержащую от 1 до 30 атомов углерода,

и

а2) сложные гидроксиэфиры общей формулы (II),



20 в которой

R обозначает H или CH₃ и

A обозначает разветвленную или неразветвленную основанную на атомах углерода алифатическую C₁-C₄-группу,

25 В) по меньшей мере один сополимер В) на основе этилена, получаемый путем полимеризации композиции мономеров, состоящей из

б1) от 55 до 85 мас.% этилена, и

b2) от 15 до 45 мас.% винилацетата в пересчете на полную массу сополимера В) на основе этилена,

и

С) среду-носитель.

5

2. Дисперсия по п. 1, где дисперсия содержит от 5 до 20 мас.% компонента А), от 10 до 40 мас.% компонента В) и от 40 до 85 мас.% компонента С) в пересчете на полную массу дисперсии.

10 3. Дисперсия по п. 2, где дисперсия содержит от 5 до 15 мас.% компонента А), от 20 до 40 мас.% компонента В) и от 45 до 75 мас.% компонента С) в пересчете на полную массу дисперсии.

15 4. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где алкил(мет)акрилаты а1) включают от 0 до 20 мас.% C₁-C₆-алкил(мет)акрилатов и от 80 до 100 мас.% C₇-C₃₀-алкил(мет)акрилатов в пересчете на полную массу алкил(мет)акрилатов а1).

20 5. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где алкил(мет)акрилаты а1) выбраны из группы, состоящей из следующих: метил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат или их смесь, предпочтительным является изодецил(мет)акрилат.

25 6. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где сложные гидроксиэфиры а2) выбраны из группы, состоящей из следующих: 2-гидроксиэтилметакрилат, 1-метил-2-гидроксиэтилметакрилат, 2-гидроксипропилметакрилат или их смесь, предпочтительным является 2-гидроксиэтилметакрилат.

30

7. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где мономеры а) содержат от 60 до 99 мас.% мономеров а1) и от 1 до 40 мас.% мономеров а2),

предпочтительно от 65 до 85 мас.% мономеров а1) и от 15 до 35 мас.% мономеров а2) в пересчете на полную массу мономеров а).

8. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где в привитом сополимере А) отношение массы мономеров а), привитых на сополимер на основе этилена, к массе сополимера на основе этилена находится в диапазоне от 1:1 до 9:1, предпочтительно от 2:1 до 6:1.

9. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где средой-носителем С) является смесь изодеканола и диэтиленгликоля, предпочтительно смесь, содержащая от 55 до 75 мас.% изодеканола и от 25 до 45 мас.% диэтиленгликоля в пересчете на полную массу среды-носителя С).

10. Дисперсия по любому из предыдущих пунктов, где дисперсия содержит дополнительные добавки D), выбранные из числа следующих: ингибиторы образования отложений, ингибиторы коррозии, поглотители кислорода, биоциды, разрушители эмульсии, противовспенивающие агенты, антифрикционные присадки, ингибиторы образования гидратов, средства для диспергирования парафина, присадки, понижающие температуру застывания, регуляторы образования асфальто-смолистых отложений или их смесь.

11. Способ получения дисперсии по любому из п.п. 1-10, где способ включает следующие стадии:

- i) получение привитого сополимера А),
- ii) получение сополимера В) на основе этилена,
- iii) смешивание привитого сополимера А) с сополимером В) на основе этилена в среде-носителе С).

12. Способ подавления образования парафиновых отложений и уменьшения температуры потери текучести, вязкости и предела текучести сырой нефти, проводимый путем добавления дисперсии по любому из п.п. 1-10 к сырой нефти с получением композиции сырой нефти.

13. Способ по п. 12, где способ применяют для уменьшения температуры потери текучести сырой нефти, определенной в соответствии со стандартом ASTM D5853.

5 14. Композиция сырой нефти, содержащая дисперсию по любому из п.п. 1-10 и сырую нефть, предпочтительно где количество дисперсии равно от 0,001 до 1 мас.% в пересчете на полную массу композиции сырой нефти.